

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2016

Bc. Kateřina Valentová



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**STUDIUM TEPELNÝCH VLASTNOSTÍ MATERIÁLŮ
AKUMULUJÍCÍCH TEPLA NA BÁZI FÁZOVÉ PŘEMĚNY**

STUDY OF THERMAL PROPERTIES OF PHASE CHANGE MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kateřina Valentová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0946/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Kateřina Valentová	
Studijní program:	Chemie pro medicínské aplikace (N2846)	
Studijní obor:	Chemie pro medicínské aplikace (2808T031)	
Vedoucí práce	prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Studium tepelných vlastností materiálů akumulujících teplo na bázi fázové přeměny

Zadání diplomové práce:

1. Proveďte rešerši na téma akumulace tepla na bázi fázové přeměny. Popište základní tepelné parametry pro popis vlastností pevných látek a kapalin
2. Proměřte tepelné vlastnosti vybraných materiálů využívajících k akumulaci tepla fázovou přeměnu
3. Interpretujte naměřené výsledky a diskutujte je s ohledem na akumulaci a transport tepelné energie.
4. Výsledky zpracujte do diplomové práce

Termín odevzdání diplomové práce: 6.5.2016

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Kateřina Valentová
Student(ka)

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá studiem tepelných vlastností materiálů akumulujících teplo na bázi fázové přeměny. Cílem této práce bylo proměřit tepelné vlastnosti materiálů využívající k akumulaci tepla fázovou přeměnu, a to především komerčního materiálu od firmy Phase Change Material Products Ltd pod názvem PlusICE A118. Takové materiály se označují jako PCM (z angl. Phase Change Material) a využívají se například jako tepelné akumulátory (izolanty) ve stavebnictví. Nejprve byly popsány fázové přeměny látek obecně, poté byla definována akumulace tepelné energie. Dále byly popsány metody určování teploty (termická analýza, stacionární a transietní metody). V neposlední řadě byly definovány termofyzikální veličiny (tepelná kapacita, tepelná vodivost, teplotní vodivost), které byly stanovovány transientní skokovou metodou.

ABSTRACT

The diploma thesis studies the thermal properties of materials, heat storage based on phase transformation. The aim of this study was to measure the thermal properties of materials using a heat accumulation phase transformation, particularly a commercial material available from the Phase Change Material Products Ltd. under the name PlusICE A118. Such materials are referred to as PCM (from Eng. Phase Change Material), and are used for instance as heat insulators in construction. First described the phase transformation of substances in general, then was defined accumulation of thermal energy. We have also described methods for determining the temperature (thermal analysis, stationary and transient methods). Finally defined thermophysical parameters (thermal capacity, thermal conductivity, thermal conductivity), which were determined transient step method.

KLÍČOVÁ SLOVA

teplo, termofyzikální parametry, přenos tepla, transientní metody, PCM materiály

KEYWORDS

heat, thermo-physical parameters, heat transfer, transient methods, PCM materials

VALENTOVÁ, K. *Studium tepelných vlastností materiálů akumulujících teplo na bázi fázové přeměny*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 53 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „*Studium tepelných vlastností materiálů akumulujících teplo na bázi fázové přeměny*“ vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT v Brně.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala především prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi, CSc., za odborné vedení při zpracování experimentálních dat, za cenné rady a připomínky. Dále bych také ráda poděkovala Ing. Lucii Rektořík Trhlíkové za cenné rady v průběhu experimentu.

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 TEPLLO.....	8
2.1.1 Přenos tepla	9
2.2 FÁZOVÉ PŘEMĚNY	11
2.2.1 Latentní (skupenské) teplo	11
2.2.2 Termodynamika fázové přeměny.....	12
2.2.3 Kinetika fázové přeměny	12
2.2.4 Fázové přeměny I. druhu	13
2.2.5 Změna krystalické struktury pevné látky	13
2.2.6 Fázové přeměny II. druhu	14
2.3 AKUMULACE TEPELNÉ ENERGIE	14
2.3.1 Způsoby akumulace tepelné energie	14
2.4 MATERIÁLY S FÁZOVOU PŘEMĚNOU VYUŽÍVANÉ K AKUMULACI TEPLA	17
2.4.1 Rozdělení	17
2.4.2 Využití PCM	19
2.5 METODY MĚŘENÍ TEPELNÝCH VLASTNOSTÍ	19
2.5.1 Termická analýza	19
2.5.2 Stacionární metody	22
2.5.3 Transientní metody	22
2.5.4 Zobecnění transientních metod	24
2.6 TERMOFYZIKÁLNÍ VELIČINY.....	24
2.6.1 Tepelná kapacita	24
2.6.2 Tepelná vodivost.....	25
2.6.3 Teplotní vodivost	26
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1 STUDOVANÉ MATERIÁLY	27
3.1.1 Erythritol	27
3.1.2 Produkt PlusICE A118.....	28
3.2 EXPERIMENTÁLNÍ APARATURA.....	28
3.2.1 Agilent 34420A – Nanovolt/micro-ohm metr.....	29
3.2.2 Agilent 6622A – Výkonný zdroj.....	29
3.2.3 Zdroj tepla	29
3.2.4 RTD senzor	30
3.2.5 Termočlánek.....	30

3.2.6 Electrical Measurement Analyser (EMA).....	32
3.3 POPIS EXPERIMENTU	34
3.3.1 Příprava vzorků a průběh experimentu	34
3.3.2 Vyhodnocení experimentálních dat	34
4 DISKUSE VÝSLEDKŮ	40
4.1 TEPELNÉ VLASTNOSTI PLUSICE A118 MĚŘENÉ RTD SENZOREM.....	40
4.1.1 Teplotní závislosti termofyzikálních parametrů měřené RTD senzorem	41
4.2 TEPELNÉ VLASTNOSTI PLUSICE A118 MĚŘENÉ TERMOČLÁNKEM.....	43
4.3 VÝSLEDKY TERMOFYZIKÁLNÍCH VELIČIN.....	45
5 ZÁVĚR	48
6 LITERATURA.....	49
7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	52

1 ÚVOD

V práci na téma *Studium tepelných vlastností materiálů akumulujících teplo na bázi fázové přeměny* se budeme zabývat stanovením termofyzikálních parametrů na základě šíření tepla v materiálu. V ideálním případě se teplo šíří rovnoměrně z celého povrchu tepelného zdroje, v reálném případě tomu ovšem tak není, a tím pádem může být měření teploty ovlivněno.

Akumulace tepla je velice důležitá z hlediska uchování tepelné energie a její úspory. Čím dál více jsou využívány obnovitelné zdroje nebo látky, které mají speciální vlastnosti, jež umožňují akumulaci právě tepelné energie. Tyto materiály jsou pak využívány jako velmi cenné tepelné izolanty především nízkoenergetických staveb. Dále by mohly najít uplatnění například v kosmetické nebo zdravotnickém průmyslu, kdy je potřeba uvolnění větší množství energie ve formě tepla.

Úkolem této práce je právě proměření tepelných vlastností materiálů, které využívají k akumulaci tepla fázovou přeměnu. Experimentální část je zaměřena na studium tepelných vlastností, měření termofyzikálních veličin (tepelná kapacita, tepelná a teplotní vodivost) a hledání optimálních podmínek nastavení příkonu a doby měření, pro zachycení fázové přeměny.

Pro měření termofyzikálních veličin již byla vyvinuta celá řada metod. V této práci se budeme zabývat pouze transientní skokovou metodou. Termofyzikální veličiny materiálů jsou přínosem pro další vývoj nových látek, materiálů a další zpracování a využití vlastností stávajících materiálů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Teplo

Teplo lze přenášet mezi tělesy za předpokladu teplotního gradientu, je to forma vnitřní energie. Podle kinetické teorie dochází ke změně kinetického pohybu částic ať už u systému teplo přijímajícího nebo u systému teplo odevzdávajícího. Teplo, které do systému je dodávané nebo odebírané, a při tom systém mění svojí teplotu (teplota roste nebo klesá), je označováno jako *teplo citelné*. Tepelná výměna nemusí být vždy spojená se změnou teploty, jestliže dojde k fázové přeměně, jedná se o tzv. *latentní* (skupenské) *teplo* [1].

Dojde-li mezi tělesem a okolím k výměně energie podmíněné teplotními rozdíly mezi tělesem a okolím, jednotlivé soustavy (těleso a okolí) vymění mezi sebou množství tepla, které je dáno vztahem

$$dQ = C dT, \quad (1)$$

kde dQ je množství přeneseného tepla (J), C je tepelná kapacita – citelné teplo ($J \cdot K^{-1}$) a dT je změna teploty (K).

Měrná tepelná kapacita (měrné citelné teplo) se značí c a jednotkou je ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$). Vztah mezi citelným teplem a měrným citelným teplem je vyjádřen jako

$$c = \frac{C}{m}, \quad (2)$$

kde m je hmotnost (kg)

Uzavřený systém, ve kterém mohou tělesa vzájemně na sebe působit, vyměňovat si energii, ale nemohou s okolím vyměňovat hmotu, popisuje první termodynamický zákon

$$dQ = dU + p dV, \quad (3)$$

kde U je vnitřní energie soustavy (J), p je tlak (Pa) a V je objem (m^3). Časové hledisko není zohledněno, jelikož klasická termodynamika se zabývá rovnovážnými procesy, ve kterých neexistují uvnitř systému teplotní rozdíly a děje probíhávají v tepelné rovnováze.

Při studiu přenosu tepla je potřeba zohlednit také časovou rovinu, proto byla vyvinuta teorie o přenosu tepla. Teorie o přenosu tepla zohledňuje také časový průběh přenosu mezi soustavou a okolím. Proto byla zavedena veličina tepelný tok, která charakterizuje časový průběh a je definována vztahem [2]

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}, \quad (4)$$

kde \dot{Q} je právě tepelný tok ($J \cdot s^{-1}$), dQ je přenesené množství tepla za časový interval dt .

Máme-li děj samovolný, můžeme jej charakterizovat druhým termodynamickým zákonem, při kterém dochází k přenosu tepla vždy směrem z teplejšího místa na chladnější. Opačný postup není možný. Tento děj je charakterizován vztahem

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (5)$$

kde dS je změna entropie v systému ($J \cdot K^{-1}$), dQ je dodané teplo (J) a T je teplota (K).

2.1.1 Přenos tepla

Přenos tepla může nastat kdykoliv, pokud existuje rozdíl teplot. Dochází tak ke zvyšování kinetické energie částic, tím pádem dochází ke zvýšení vnitřní energie atomů chladnější látky a tedy i její teploty. Zároveň však musí docházet ke snižování vnitřní energie a tedy i teploty teplejší látky. Děj probíhá, dokud nenastane teplotní rovnováha systému. Přenos tepla se uskutečňuje třemi základními způsoby: prouděním, vedením a zářením [2], [3].

Vedení

Jedním ze tří možností jak se může teplo přenášet je vedení tepla neboli kondukce. Kondukce může probíhat ve všech třech skupenstvích, nejvíce je charakteristické pro látky pevné, ale i v kapalně a plynné fázi se může uskutečňovat. Při teplotním gradientu předávají kmitající částice část své kinetické energie částicím o nižší energii. V kapalných a plynných látkách se krom vedení vyskytuje také přenos tepla prouděním. Aby se projevilo vedení, musí být proudění potlačeno. Vedení a proudění nelze od sebe rozlišit, proto se proudění potlačí například, když bude kapalina uzavřena v úzkých kanálech. Kondukci lze definovat pomocí hustoty tepelného toku, který je definován Fourierovým zákonem [2]

$$q_0(r) = \text{div } q = -\text{div}(\lambda \text{grad } T) = -\lambda \Delta T, \quad (6)$$

kde $q_0(r)$ je měrný výtěžek tepelného zdroje ($J \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$), q je hustotu tepelného toku ($J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$), T značí teploty (K) a λ je tepelná vodivost ($J \cdot K^{-1} \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$). Toto je možné pouze za předpokladu, že tepelná vodivost λ bude konstantní.

Proudění

Proudění nebo také konvekce probíhá v kapalných a plynných látkách. V tekutinách probíhá makroskopický pohyb, od tepelného zdroje částice přijímají teplo a nesou ho s sebou ve formě energie. Proudění dělíme na přirozenou a nucenou konvekci. Přirozená konvekce může samovolně vznikat, u nucené konvekce je potřeba vnějších vlivů [2]. V proudících kapalinách dochází k tzv. přestupu tepla, kdy dochází k výměně tepla na rozhraní mezi tekutinou a pevnou stěnou (povrch topného nebo chladicího tělesa). Jaké množství tepla se vymění mezi proudící tekutinou a pevnou stěnou popisuje Newtonův ochlazovací zákon, který je definovaný vztahem

$$\dot{Q} = \alpha_s A_s (T_b - T_w), \quad (7)$$

kde \dot{Q} vyjadřuje tok tepla ($J \cdot s^{-1}$) vyměňovaný mezi proudící tekutinou a pevnou stěnou o velikosti povrchu A_s (m^2), α_s je součinitel přestupu tepla ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$), T_w je teplota povrchu stěny a T_b je teplota v jádře tekutiny (K) [4]. Konvekci můžeme popsat na základě Newtonova ochlazujícího zákona a pohyb molekul lze popsat pomocí Fickova zákona [2]

$$q_m(r) = \text{div } q_m = -\text{div}(D \text{ grad } \rho) = -D\Delta\rho, \quad (8)$$

kde $q_m(r)$ vyjadřuje měrný výtěžek tepelného zdroje ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$), q_m je hustota teplotního toku ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), ρ vyjadřuje hustotu ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) a D je difúzní koeficient ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

Záření

Dalším způsobem přenosu tepla je záření, které je dáno absorpčním nebo emisním elektromagnetickým zářením mezi jednotlivými povrchy těles, to znamená, že na rozdíl od kondukce a konvekce může probíhat i ve vakuu. Dokonale černé těleso je ideální zářič, který dokáže spojitě vyzařovat nebo pohlcovat elektromagnetické vlnění v celém spektru vlnových délek. Hustotu toku poté můžeme na základě Kirchhoffova zákona popsat obdobným způsobem, jak tomu bylo u kondukce a konvekce [2]

$$q_e(r) = \text{div } H_e = -\text{div}(a \text{ grad } w) = -a \Delta w, \quad (9)$$

kde $q_e(r)$ je měrný příkon tepelného zdroje ($\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$), H_e je radiační excitance ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), w vyjadřuje hustotu vyzařované energie ($\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$) a a je tepelná difuzivita ve vakuu ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

Zobecnění

Změna tepelné kapacity C_p v závislosti na teplotě ve fraktálním prostředí může být vyjádřena jako

$$C_p = c_p \rho = \frac{\lambda}{a} = -\frac{k_B^2}{\hbar c} \Delta T, \quad (10)$$

ze vztahu lze pak odvodit vztahy (6), (8) a (9) pro přenos tepla. Jestliže hustota vyzářeného tepla bude $w = c_p \rho T = \lambda T/a$, za předpokladu že $\lambda/a = \text{konst.}$, lze vyjádřit vztah

$$q_0(r) = C_p \frac{\lambda \hbar c}{k_B^2} = -\lambda \Delta T, \quad (11)$$

který vyjadřuje vztah (6), vlastnosti tepelného vedení.

Pokud $w = c_p \rho T$ a $\lambda \Delta T/a = D\Delta\rho$, lze vztah (8) přenos tepla proděním vyjádřit

$$q_m(r) = C_p \frac{\lambda \hbar}{k_B^2 c} = -D\Delta\rho, \quad (12)$$

a pro $w = C_p T = c_p \rho T = \lambda T/a$ bude platit vztah (10), za předpokladu $\lambda/a = \text{konst.}$, lze pak získat vztah

$$q_e(r) = C_p \frac{\lambda \hbar c}{k_B^2} = -a \Delta w. \quad (13)$$

V některých technických aplikacích může dojít ke všem třem způsobům přenosu tepla současně, takové případy se označují jako kombinované nebo složené způsoby přenosu tepla.

2.2 Fázové přeměny

K fázové přeměně dochází tehdy, pokud dojde ke změně skupenství nebo krystalové struktury v tuhých látkách. Z technologického hlediska jsou fázové přeměny velmi významné, jelikož umožňují řízeným procesem měnit strukturní charakteristiku materiálů a také podstatně měnit jejich vlastnosti. Ke změně skupenství může dojít zahříváním nebo ochlazováním látky, změna teploty nese sebou také změny fyzikálních vlastností látek. Mění se například objem, hustota, viskozita, ale také se změnou teploty dochází ke změně termofyzikálních veličin jako jsou tepelná vodivost, teplotní vodivost a tepelná kapacita. Přechod mezi jednotlivými fázemi je často spojen s určitým specifickým teplem, to znamená, že látka musí přijmout či odevzdat určitou část energie, aby mohlo k fázovému přechodu dojít [5].

Fázové přechody mohou být několika typů, rozlišujeme fázové přechody I. druhu, změnu krystalické struktury pevné látky a fázové přechody II. druhu.

2.2.1 Latentní (skupenské) teplo

Při některých termofyzikálních dějích se teplota látky nemění, i když je do soustavy dodáváno nebo odebíráno teplo. Takové děje souvisí právě se změnou skupenství. Teplo dodávané do soustavy nebo ze soustavy odebírané, je spotřebováno na změnu fáze a nikoliv na změnu teploty, nazýváme latentním teplem. Někdy také bývá označováno jako skupenské (skryté) teplo. Pokud tedy máme pevnou látku, jejíž teplota leží pod bodem tání a dodáváme ji tepelnou energii, pak se látka nejprve ohřívá až na teplotu tání. Jakmile je dosažena teplota tání látky, růst teploty se zastaví a dochází k fázové přeměně z pevné látky na kapalnou. Po dobu fázové přeměny, kdy koexistují v soustavě dvě fáze - pevná a kapalná - má soustava konstantní teplotu. Po úplné přeměně začne opět teplota soustavy narůstat. Latentní teplo je fyzikální veličina s označením L , a všechny latentní tepla mají jednotku (J) [5]. Pokud je přijaté nebo odevzdané teplo vztažené na jednotkovou hmotnost, hovoříme o měrném latentním (skupenském) teple. Měrné latentní teplo se značí l a jednotkou je ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$). Vztah mezi latentním teplem a měrným latentním teplem je vyjádřen jako

$$l = \frac{L}{m}. \quad (14)$$

Pro různé fázové přeměny se používají různá latentní tepla [5]:

- latentní teplo tání – množství tepla, které je nutno dodat, aby se pevná látka při teplotě tání změnila na látku kapalnou o stejné teplotě
- latentní teplo tuhnutí – množství tepla, které je nutno odebrat, aby se kapalná látka při teplotě tuhnutí změnila na látku pevnou o stejné teplotě
- latentní teplo výparné – množství tepla, které je nutno dodat, aby se kapalná látka při teplotě varu změnila v plynnou látku o stejné teplotě
- latentní teplo kondenzační – množství tepla, které je nutno odebrat, aby se plynná látka při kondenzační teplotě změnila na látku kapalnou o stejné teplotě

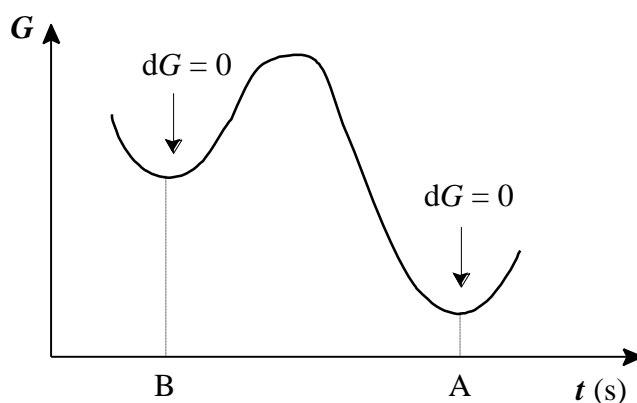
2.2.2 Termodynamika fázové přeměny

Při fázových změnách nás především zajímá, za jakých podmínek se fázová změna uskuteční. Jedna fáze se mění v druhou nebo ve směs několika fází. Výchozí strukturní materiál se při změně podmínek stává nestabilní ve srovnání s novým stavem, který je stabilní. Stabilitu fáze nám popisuje termodynamika. V případě přeměny, kdy se materiál nachází za konstantní teploty a tlaku, je relativní stabilita popsána rovnicí Gibbsovy volné energie:

$$G = H - TS, \quad (15)$$

kde G je volná Gibbsova entalpie (J), což je část energie, která je využita pouze na přeměnu jiné formy energie, H je entalpie (J), S značí entropii ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$) a T je absolutní teplota (K).

Jestliže neexistuje žádná hnací síla, nedochází ke změnám a systém se nachází v rovnováze. Pokud bude mít systém nejmenší možnou hodnotu Gibbsovy volné energie, bude uzavřen při konstantní teplotě a tlaku (s konstantní hmotností a složením). Na obrázku (Obr. 1) je znázorněn systém v rovnováze. Osa x značí jednotlivé složky zahrnující atomy nebo molekuly. Soustava může být ve stavu stabilním, což je stav s nejnižší energií znázorněn jako A (Obr. 1), dále se už soustava samovolně nemění. Nebo se může nacházet ve stavu rovnovážném metastabilním znázorněn bodem B, jehož energie je v lokálním minimu. Soustava v tomto stavu se snaží dostat do stavu stabilního. Musí vynaložit potřebné množství energie pro překonání energetické bariéry. Pokud se soustava nachází mimo lokální nebo absolutní minima, hovoříme o stavu nestabilním, kdy samovolně přechází do stavu stabilního [6], [7].



Obr. 1: Změna Gibbsovy volné energie v závislosti na uspořádání atomů [6]

2.2.3 Kinetika fázové přeměny

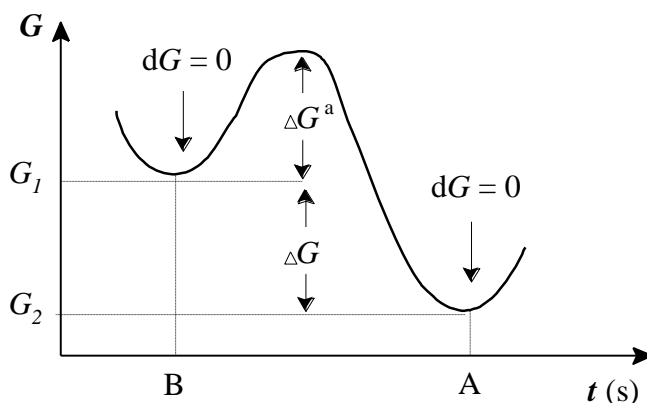
Důležitá je také kinetika fázové přeměny, která vyjadřuje, jak dlouho bude reakce probíhat. Soustava v metastabilním stavu může setrvat velice krátce, ale také nekonečně dlouze. Záleží na maximu Gibbsovy energie mezi rovnovážnými stavy, které tvoří určitou energetickou bariéru mezi těmito stavy, a tu je nutno překonat. Tato energetická bariéra snižuje rychlost reakce [6]. Na obrázku (Obr. 2) je pak znázorněna potřebná energie pro překonání energetické

bariéry, která snižuje rychlost kinetické reakce. Při reakci musí nastat pokles Gibbsovy volné energie, což je hnací síla reakce, a je vyjádřena vztahem

$$\Delta G = G_2 - G_1, \quad (16)$$

kde G_1 je Gibbsova volná energie výchozího stavu a G_2 je Gibbsova volná energie výsledného stavu [6]. Při přechodu z G_1 do G_2 musím atom přejít přes tzv. aktivovaný vztah, který je roven

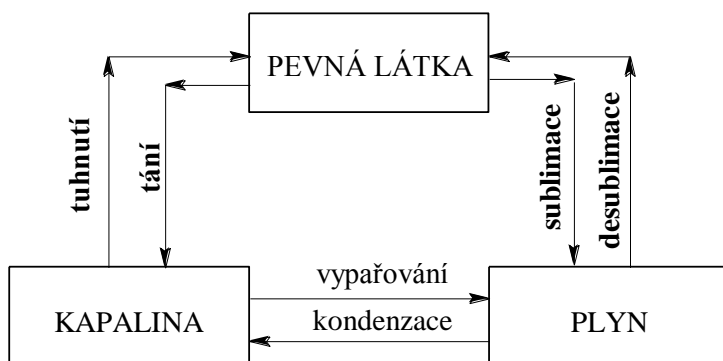
$$G = G_1 + \Delta G^a. \quad (17)$$



Obr. 2 Rychlost reakce závislá na překonání energetické bariéry [6]

2.2.4 Fázové přeměny I. druhu

Do takzvané přeměny I. druhu patří všechny změny skupenství (viz. Obr. 3). Dochází ke změně vnitřní energie soustavy, mění se měrný objem. Uvolňuje se nebo se přijímá teplo fázové přeměny (latentní teplo), teplota soustavy se nemění [8].



Obr. 3: Fázové přeměny I. druhu

2.2.5 Změna krystalické struktury pevné látky

Někdy se změna krystalické struktury může řadit k přechodům I. druhu, jindy zase mezi přechody II. druhu. Závisí na látce, ve které změna probíhá. Krystaly jedné látky mohou mít různou strukturu, od toho se odvíjí i další vlastnosti přeměny. Například atomy uhlíku mohou

vytvářet různou krystalickou strukturu, záleží na vnitřní struktuře, jestli se jedná například o grafit nebo diamant. Jestli bude mít změna krystalické struktury blíž k I. druhu nebo II. druhu přechodu závisí na právě zvoleném materiálu. Z toho důvodu mají materiály různé optické vlastnosti, jsou různě pevné apod.

2.2.6 Fázové přeměny II. druhu

Fázové přechody II. druhu jsou například magnetické přeměny, což je přechod z feromagnetického stavu do paramagnetického stavu při Curieho teplotě, přechody do supratekutého stavu a přechod do supravodivého stavu. Na rozdíl od I. druhu nedochází ke změně vnitřní energie soustavy, tedy ani objemu. Soustava nepřijímá ani neodevzdává tepelnou energii, tudíž neprobíhá fázová přeměna a pro latentní teplo platí $L = 0$. V bodě přeměny se mění například měrná tepelná kapacita, stlačitelnost a součinitel teplotní roztažnosti.

2.3 Akumulace tepelné energie

Některé materiály jsou schopny absorbovat tepelnou energii, uložit si ji a po určité době zase uvolnit do prostředí. K akumulaci se využívá jakýkoliv vratný nebo nevratný cyklický proces, při kterém vzrůstá vnitřní energie systému. Akumulaci tepelné energie můžeme dělit do několika základních typů, které využívají fyzikálně chemické principy. Technologie, které umožňují akumulaci energie, se označují jako akumulátory. Ideální akumulátory mají malý objem, nízkou cenu a malé ztráty energie.

2.3.1 Způsoby akumulace tepelné energie

Akumulace citelného tepla

Citelné teplo je čistě nárůst tepla při zahřívání soustavy. Obdobně je tomu při odebírání tepla soustavy, kdy teplota soustavy klesá. Obecně se dá říct, že citelné teplo způsobuje změnu teploty soustavy. Akumulace citelného tepla byl historicky první způsob, který se využíval. Princip je snadno pochopitelný, využívá se měrné teplo pracovní látky. Pracovní látka je ohřívána, což je nejjednodušší způsob akumulace tepla. Nejvhodnější látkou pro akumulaci využívající citelného tepla je voda, má velkou tepelnou kapacitu a je poměrně levná. Tepelná kapacita vody je $4,2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Také se využívá kamenivo nebo jiná pevná látka, ty ovšem nejsou používány až tak často, jelikož jejich tepelná kapacita je pouze $0,8$ až $1,0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [9]. Jejich výhodou ale je, že systém nemůže být poškozený mrazem, jak je tomu u zásobníku s vodou. Výhodou akumulace citelného tepla je nízká cena pracovní látky a také nízké nároky na znalost problematiky. Nevýhodou je, že teplota při uvolňování energie značně klesá a je potřeba velký objem akumulátoru [10].

Akumulovaná energie je dána pouze změnou teploty materiálu. Množství tepla závisí na tepelné kapacitě, na změně teploty a na množství materiálu. Proces lze pak vyjádřit vztahem

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} mc dT = mc(T_1 - T_2), \quad (18)$$

kde Q je množství akumulovaného tepla (J), m vyjadřuje hmotnost tepelně-akumulačního materiálu (kg), c je součinitel tepelné kapacity ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) a T_1 a T_2 jsou počáteční a konečná teplota (K) [11].

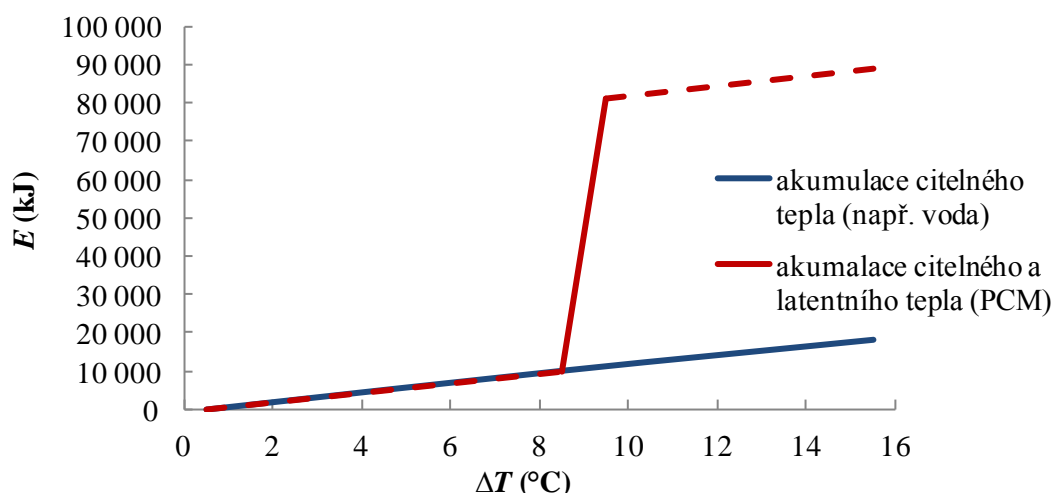
Akumulace latentního tepla

Latentní teplo je energie, která nezmění teplotu soustavy, ale převede soustavu do jiného skupenství. K akumulaci latentního tepla se využívá entalpie fázové přeměny. V čistých chemických látkách jsou tři druhy fázových přeměn: tání a tuhnutí, vypařování a kondenzace, sublimace a desublimace. V praxi se pak využívá zejména přechodu mezi pevnou látkou a kapalinou, jelikož ke skladování velkého množství páry by bylo potřeba velkoobjemové zařízení, což není v kompetenci s požadavky na malý objem a také by muselo odolávat vysokým tlakům. Oproti akumulaci citelného tepla má tento způsob výhodu v tom, že teplota je konstantní a často je i menší objem. Vhodnou volbou pracovní látky lze také určit pracovní teplotu akumulátoru. Za nevýhodu by se dala považovat vyšší cena pracovní látky ve srovnání s akumulací citelného tepla. Fázovou přeměnu ovlivňuje znečištění pracovní látky, což vede i k širšímu rozsahu teplot. Jako pracovní látky se používají různé materiály, které tají při požadované teplotě, mohou to být například čisté chemické látky např. síran sodný ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) nebo směsi, například parafiny, vosky, u nichž záleží na složení. Směsi na rozdíl od chemicky čistých látek tají v širším rozsahu teplot, látky chemicky čisté tají při konstantní teplotě [10].

Tepelná energie je akumulována prostřednictvím vratných změn stav nebo skupenství materiálu. Akumulátory latentního tepla využívají z části také citelné teplo. Ovšem teplo potřebné pro tání nebo tuhnutí obvykle převažuje, ale určité množství tepla může být přidáno akumulací citelného tepla. Tento způsob akumulace pak lze vyjádřit vztahem

$$Q = \int_{T_1}^{T_m} mc_p dT + ml_m \Delta h_m + \int_{T_m}^{T_2} mc_p dT = m[l_m \Delta h_m + c_{ps}(T_m - T_1) + c_{pl}(T_2 - T_m)], \quad (19)$$

kde Q je množství akumulovaného tepla (J), m vyjadřuje hmotnost tepelně-akumulačního materiálu (kg), c_{ps} je součinitel tepelné kapacity pevné fáze a c_{pl} je součinitel tepelné kapacity kapalné fáze ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T_1 a T_2 jsou počáteční a konečná teplota (K), Δh_m vyjadřuje hmotnostní podíl látky účastnící se fázové přeměny a l_m je latentní teplo tání na jednotku hmotnosti ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$) [11].



Obr. 4: Porovnání akumulace latentního a citelného tepla

Akumulace s využitím sorpce vodní páry

Při akumulaci s využitím sorpce vodní páry může být absorbována *vzdušná vlhkost*. Vzduch obvykle nelze zcela vysušit, proto je zisk energie ve skutečnosti nižší.

Dále může být sorpce vodní páry v *hygroskopických látkách*, což jsou látky, které jsou schopny snadno pohlcovat vzdušnou vlhkost. Pokud vzroste vlhkost vzduchu, dojde k sorpci v materiálu, při poklesu vlhkosti vzduchu, dochází naopak k desorpci vlhkosti materiálu. Při tomto procesu voda přechází z plynného skupenství do vázaného stavu, což probíhá i za předpokladu vyšší teploty než je teplota rosného bodu. Sorpci se souhrnně označují procesy adsorpce, absorpce a chemisorpce. Oproti jiným technikám akumulace sorpce nezávisí přímo na teplotě, ale závisí především na relativní vlhkosti vzduchu. K akumulaci se pak využívá poměr tepla při sorpci a desorpci vlhkosti v materiálu. U akumulace s využitím sorpce je výhodou oproti akumulaci citelného a latentního tepla, že v průběhu skladování je teplota materiálu libovolná. Ztráty tepla v této fázi jsou nulové, ovšem s výjimkou vychladnutí. Nevýhodou oproti výše uvedeným akumulacím je vyšší teplota při zahřívání, také je potřeba při procesu skladování zabránit přístupu vlhkosti k pracovnímu materiálu. To jak může vypadat hygroskopicky vázaná voda, doposud není zcela objasněno. Dle některých autorů může být ve stavu kapalném, dle jiných autorů se může nacházet v pevné fázi. Uvolněná energie při sorpci vlhkosti se pak různí dle fáze materiálu, minimální odhad je roven výparné entalpii vody. Materiálem, který je nejvíce využíván, jako hygroskopická látka je silikagel [10].

Akumulace s využitím reakčního tepla

Akumulace s využitím reakčního tepla spočívá na absorbované a uvolňované energii při rozbití nebo znovuvytvoření molekulárních vazeb při reverzibilních chemických reakcích. Množství akumulované energie závisí na množství materiálu, na endotermickém teple reakce a rozsahu přeměny, vyjádřit se dá vztahem

$$Q = a_r m \Delta h_r, \quad (20)$$

kde Q je množství akumulovaného tepla (J), m vyjadřuje hmotnost tepelně-akumulačního materiálu (kg), a_r je podíl látky účastnící se reakce a Δh_m vyjadřuje hmotnostní podíl látky účastnící se fázové přeměny [11].

2.4 Materiály s fázovou přeměnou využívané k akumulaci tepla

Materiálů, u kterých probíhá fázová přeměna je celá řada. Dalo by se říct, že všechny materiály uskutečňující fázovou přeměnu dokážou akumulovat tepelnou energii. Takové materiály se označují jako PCM (z anglického Phase Change Materials). Již v minulém desetiletí bylo zkoumáno spousta materiálů, látek a směsí, které by byly nejvhodnější pro akumulaci tepla při skupenských přeměnách v daném teplotním rozsahu. Zprvu byly tyto materiály využívány zejména při procesu chlazení, na začátku 20. století se využívaly při přepravě tepelně choulostivých potravin, v ledárnách atd. V roce 1932 byl patentován první akumulátor s náplní PCM pro ohřev užitkové vody. Jako PCM se využívaly zejména hydratované soli a parafin, o něco později se používaly také vložky s hydridem lithia [12], [13].

Nejvhodnější materiály pro akumulaci by měly splňovat následující kritéria:

- nehořlavý
- netoxický materiál
- chemicky stabilní
- vysoká tepelná kapacita
- vhodná výše teploty fázové změny
- vhodná krystalizační rychlost
- malá objemová změna při fázovém přechodu
- jednoduchá výroba
- přijatelná cena

2.4.1 Rozdělení

PCM lze obecně rozdělit do tří skupin:

- materiály organického původu
- materiály anorganického původu
- eutektika

Materiály organického původu

Mezi materiály organického původu patří parafíny a jejich směsi, mastné kyseliny a polyetylen glykoly. Tyto materiály mají velkou výhodu ve své vlastní nukleaci, která téměř zabraňuje problémům s přechlázováním. Jejich výhodou také je, že oproti materiálu anorganického původu při cyklickém testování neztrácí tolik svoje vlastnosti. Organické materiály mají lepší výsledky, co se týče změn latentního tepla a teplotního rozsahu fázové změny při cyklickém zatížení.

- Parafíny – jsou to alifatické uhlovodíky, n-alkany s obecným vzorcem C_nH_{2n+2} , kde n značí počet uhlíků. S délkou alifatického řetězce zprvu prudce roste také teplota tání,

následně se pak ale růst zpomaluje. Parafíny se vyskytují ve všech třech skupenstvích dle počtu atomů uhlíků v molekule, čím více je atomů uhlíků v molekule, tím pevnější strukturu má parafín při standardních podmínkách [14]. Nejčastěji se nyní setkáváme s pojmem parafínový vosk, což je směs vyšších nasycených alifatických uhlovodíků s teplotou tání v rozmezí od 45 °C do 65 °C. Pro jejich dobré kinetické vlastnosti během fázové přeměny jsou vhodné jako PCM.

- Mastné kyseliny – jsou charakterizovány vzorcem $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$. Vlastnosti mastných kyselin jsou podobné parafínům, teplota tání opět roste délkou řetězce a latentní teplo je také podobné parafínům. Při cyklickém testování jsou mastné kyseliny stabilní, jelikož nenastává separace z důvodu jednosložkových látek.
- Polyetylen glykol (PEG) – jsou to polymery, které mají charakteristický vzorec $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$. Základní stavební jednotkou řetězce jsou monomery – $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -$.

Relativně novou skupinou materiálů využívaných jako PCM jsou cukr alkoholy. Obecnou strukturu mají $\text{OHCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_n\text{CH}_2\text{OH}$. Díky jejich velké objemové hmotnosti je objemová hustota akumulované energie také velká. Na rozdíl od jiných materiálů u cukru alkoholů dochází k mírnému přechlazování.

Materiály anorganického původu

Materiály anorganického původu ve srovnání s materiálem organického původu mají většinou podobnou měrnou entalpii, ale vyšší objemovou entalpii, zapříčiněnou vyšší objemovou hmotností [15].

Výhody PCM anorganického původu:

- vysoká akumulační schopnost
- nižší cena
- objemové změny do 10 % při změně skupenství
- ostrá fázová přeměna u chemicky čistých materiálů

Nevýhody PCM anorganického původu:

- vysoké riziko přechlazování
- speciálně upravené zásobníky nebo přídavek aditiv proti sedání
- vznik koroze kovů
- nutnost mechanického pohybu při roztavení v celém objemu

Do této skupiny můžeme zařadit hydráty solí a kovy. Hydráty solí ve své struktuře obsahují molekuly vody a společně s anorganickou solí tvoří krystalickou pevnou látku s obecným vzorcem $\text{AB} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Hydráty solí při zahřívání tají a vzniká buď hydrát s menším počtem molekul vody: $\text{AB} \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AB} \cdot m\text{H}_2\text{O} + (n - m)\text{H}_2\text{O}$, nebo vzniká bezvodá sůl: $\text{AB} \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AB} + n\text{H}_2\text{O}$. Z toho vyplývá, že při změně z pevné látky na kapalnou se hydráty rozpadají na hydrát nižšího řádu a vodu, anebo na anhydrát soli a vodu. Menší množství vody není schopné převést pevné fáze do kapalné, proto se pevná fáze díky své hustotě začne dostávat na dno, a tím snižuje celkové uvolněné nebo pohlcené latentní teplo [16].

Hydráty solí mohou mít teplotu tání až 130 °C, což je vyšší teplota tání než u vody a to z důvodu stabilní krystalické struktury [17]. Při cyklickém měření mohou nastat určité

problémy se stabilitou spojené s oddělováním fází, jelikož se hydráty solí skládají z několika složek. Separace fází patří k častým problémům u hydrátů solí.

Eutektika

Pod pojmem eutektika se nachází směs dvou látek, která je tuhá. Krystaly těchto látek se vytváří společně při tuhnutí. Čisté eutektikum je směs v takovém poměru obou složek, že jejich teplota tuhnutí je co nejnižší. Eutektika tvořená vodou a solí jsou velmi podobná samostatné vodě, mají podobnou tepelnou vodivost. Největší výhodou těchto látek je jejich vysoká stabilita, avšak nevýhodou je, že mají korozivní vlastnosti.

2.4.2 Využití PCM

PCM materiály jsou nejčastěji využívány ve stavebnictví jako tepelná izolace. Taková izolace by měla být levná a ekologická. PCM materiály se ve stavebnictví mohou využívat ve formě různých nátěrů, panelů, nosných systémů aj. Dále se mohou využívat při úpravě skel. Krom stavebního průmyslu jsou PCM materiály využívány i v potravinářském průmyslu při skladování potravin pro delší životnost a zachování čerstvosti. Potenciální využití by bylo možné ve zdravotnickém a v kosmetickém odvětví.

2.5 Metody měření tepelných vlastností

2.5.1 Termická analýza

Termická analýza (TA) je souhrn analytických metod, které sledují změnu některých fyzikálních a chemických vlastností materiálu v závislosti na času nebo teplotě [18]. Studovaným materiálem mohou být různé látky, popřípadě směsi látek. Vzorek je při TA vystaven teplotnímu programu, který je předem nadefinovaný. Teplotní program může být dynamický, kdy dochází k ohřevu a chlazení, nebo statický při konstantní teplotě v závislosti na čase. Snímány jsou teplotní nebo časové změny, z kterých se vyhodnocuje charakteristické chování materiálu, například strukturní změny, mechanické vlastnosti, tepelné vlastnosti, chemické reakce. Nejjednodušší termickou analýzou je termometrie, kdy se měří pouze teplota. Často se používá kombinace termických analýz, jelikož fázovou přeměnu nebo chemickou reakci doprovází několik fyzikálně-chemických parametrů současně, tím se docílí lepších výsledků měření. Termických analýz je několik, podle sledovaných vlastností je nazývána příslušná analýza (viz. *Tabulka 1*). Mezi nejčastěji používané metody patří termogravimetrie, diferenční termická analýzy a diferenční skenovací kalorimetrie [19], [20].

Tabulka 1: Vybrané metody termické analýzy [21]:

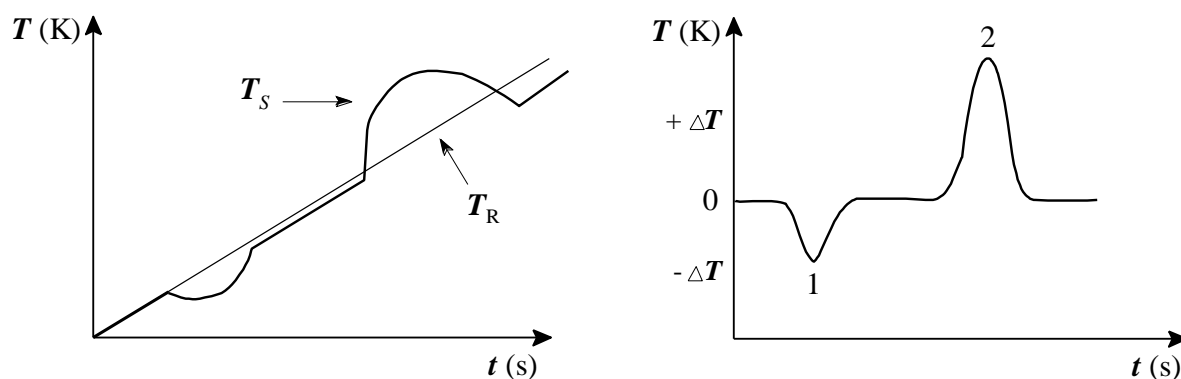
Metoda	Sledované vlastnosti	Označení
Termogravimetrie	hmotnost	TG
Diferenční termická analýza	rozdíl teplot	DTA
Diferenční skenovací kalorimetrie	entalpie a tepelný tok	DSC
Termomechanická analýza	rozměr a tepelný tok	TMA
Termooptometrie	optické vlastnosti	TOA
Termoakustická analýza	akustické vlastnosti	–

Termogravimetrie (TG)

Termogravimetrie se zabývá změnami hmotnosti v závislosti na teplotě. Výsledkem je tzv. termogravimetrická křivka, znázorňuje změnu hmotnosti v závislosti na teplotě nebo i čase. Díky odvozené metodě z termogravimetrie, lze určit také rychlost hmotnostní změny v závislosti na teplotě, taková metoda se nazývá derivační termogravimetrie (DTG). Používá se tehdy, je-li hmotnostní změna nepatrná, rozlišují se tak po sobě jdoucí efekty [22]. Pro měření pomocí termogravimetrie je potřeba elektrické pece, analytických vah, nosiče vzorků, zařízení pro měření a řízení teploty a registrační zařízení – PC [10], [20].

Diferenční termická analýza (DTA)

Jednou ze základních metod patřící pod termické analýzy je diferenční termická analýza. Tato metoda snímá teplotu mezi dvěma vzorky, z nichž jeden je vzorek studovaný a druhý je referentní. Referentní vzorek je v měřeném intervalu inertní, nejčastěji se používá oxid hlinitý nebo karbid křemíku. Oba vzorky jsou zahřívány stejným způsobem a jsou umístěny vedle sebe. Odezva teploty mezi vzorkem a standardem je graficky zaznamenávána jako teplotní (časová) závislost. Naměřená křivka se nazývá křivkou přímého ohřevu. Podle toho jestli se jedná o exotermní nebo endotermní reakci, jsou na křivce vykreslena maxima nebo minima [23], [24].



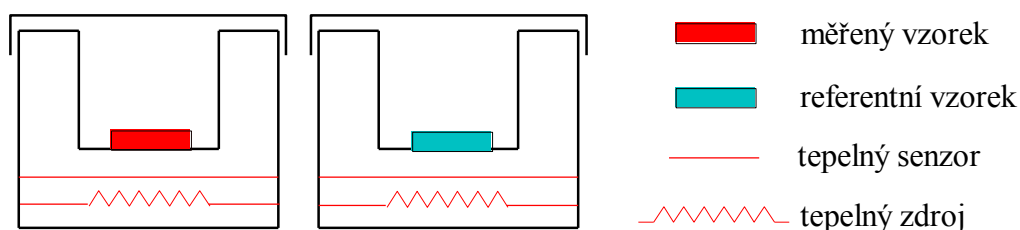
Obr. 5: Vlevo křivka přímého ohřevu, vpravo křivka DTA; 1 – endotermní děj, 2 – exotermní děj [24]

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenční skenovací kalorimetrie neznámává rozdíl mezi studovaným materiálem a referenčním vzorkem, ale udržuje mezi nimi stejné teploty. Tyto vzorky jsou současně zahřívány vedle sebe. Podle typu reakce se dodává energie buď do vzorku, nebo do referenční látky. Záleží na tom, jestli je reakce endotermní nebo exotermní. Při endotermní reakci se energie dodává do vzorku, při exotermní do referenčního vzorku. Měří se přísun právě dodávané energie, potřebné pro udržení stejných teplot [18]. Měření je uskutečněno pomocí termočlánku, nebo také může být měřeno pomocí RTD senzoru. Oproti DTA je měření pomocí DSC přesnější.

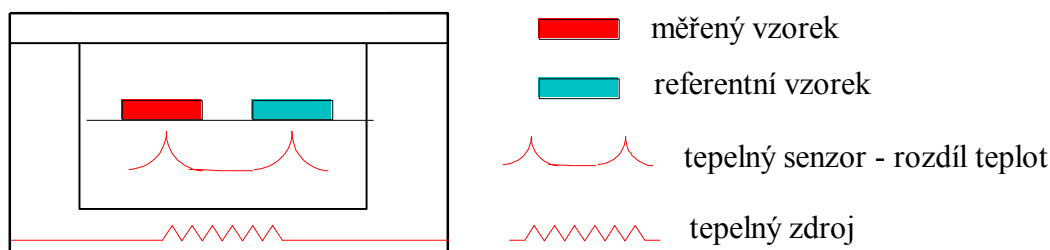
DSC využívá dva základní typy analyzátorů:

- **DSC s kompenzací příkonu:** Nazývá se též jako „obrácená“ DTA. Podstatou metody je zachování nulového teplotního gradientu mezi měřeným vzorkem a referenčním vzorkem. Analyzátor je sestaven ze dvou cel a dvou tepelných zdrojů. Oba vzorky jsou zahřívány stejnou rychlostí. Nulový gradient se udržuje dodáním energie do vzorku podle typu probíhající reakce. Díky kompenzaci příkonu zůstává v obou vzorcích stejná teplota. Tato metoda je vhodná pro velmi jemné niance a je vhodný pro měření izotermních dějů [21].



Obr. 6: Schéma DSC s kompenzací příkonu [21]

- **DSC s tepelným tokem:** Měřený a referenční vzorek je umístěn zvlášť na samostatných teplotních čidlech ve společné cele. Neměří se dodávaný příkon, ale měří se rozdíl teplot studovaného a referenčního vzorku spojené tzv. teplotním mostem. Při změnách teploty v měřeném vzorku, se zaznamenává tepelný tok od nebo do vzorku a je považován za úměrný rozdílu teplot [21].



Obr. 7: Schéma DSC s tepelným tokem [21]

2.5.2 Stacionární metody

Klasická metoda, kdy jsou měřeny jednotlivé parametry přímo v okamžiku ustálení, se nazývá stacionární metoda. Nevýhodou u této metody je, že nebere v úvahu systematické chyby, které jsou způsobeny parazitními tepelnými toky. Z důvodu systematických chyb je potřeba složitějších experimentálních zařízení. Jelikož nelze tyto chyby přesně definovat, parazitní toky je tedy nutno minimalizovat. Naopak výhodou jsou velmi přesné hodnoty teplot a tepelného příkonu [25], [26].

2.5.3 Transientní metody

Transientní metody neměří jednotlivé parametry přímo, ale jsou založeny na generování určitého množství tepla. Toto teplo je dodáváno do vzorku a zaznamenává se teplotní odezva [27]. Existuje celá řada transientních metod, liší se způsobem ohřevu a zdrojem tepla. Teplo může být do soustavy dodáváno z bodového, lineárního, plošného nebo objemového zdroje v podobě Diracova pulsu, obdélníkového pulsu, skokové změny (lineární odezva). Zdroj tepla je umístěn přímo ve vzorku, od něho se šíří dál tepelná odezva. Tepelná odezva je snímána teplotním čidlem, které je umístěno v určité vzdálenosti od tepelného zdroje. Velkou výhodou transientních metod je umístění tepelného zdroje, díky kterému nemá povrch materiálu vliv na měření, protože tepelná odezva vzniká uvnitř vzorku [25], [26].

Tabulka 2: Typy transientních metod

název metody	tepelný puls	tepelný zdroj	teplotní čidlo	měřená veličina
Pulse transient	δ - puls	plošný	mimo zdroj tepla	λ, a, c
Ramp-Wise	jednotkový skok	lineární	mimo zdroj tepla	λ, a, c
Step-Wise	jednotkový skok	plošný	mimo zdroj tepla	λ, a, c
Hot disc	jednotkový skok	disk	spojeno se zdrojem tepla	λ, a, c
Hot plate	jednotkový skok	plošný	spojeno se zdrojem tepla	λ
Hot wire	jednotkový skok	lineární	spojeno se zdrojem tepla	λ, a

Pulsní metoda (Pulse transient method)

U pulsní metody se dodává teplo tzv. Diracovým pulsem (δ – puls). Je to vlastně obdélníkový puls o nekonečné délce a velmi malé šířce. Při konečném množství tepla je dodávaný příkon nekonečný. Při dodání stejného množství tepla má tento obdélníkový puls malou, ale konečnou šířku a konečný příkon. Pulsní metodu lze charakterizovat závislostí změny teploty na čase pro jednoduchý model Diracova pulsu jako [28]

$$\Delta T(t) = \frac{Q}{c_p \rho} (4\pi a t)^{-s} \exp\left(-\frac{h^2}{4at}\right), \quad (21)$$

kde Q značí celkový puls tepelné energie a je roven $Q = P\Delta t$, kde P je výkon tepelného zdroje a Δt je šířka tepelného pulsu. Měrnou tepelnou kapacitu vyjadřuje c_p , a je teplotní

vodivost a t je čas. Parametr s dává informaci o tepelném zdroji, jeho způsobu ohřevu a kvalitě tepelného zdroje. Pro rovinný zdroj platí vztah

$$\Delta T(t) = \frac{Q}{c_p \rho \sqrt{4\pi at}} \exp\left(-\frac{h^2}{4at}\right), \quad (22)$$

jelikož parametru s odpovídá vztah $s = (D - E)/2$ a pro rovinný zdroj platí $E = 3$ a $D = 2$. Pro jiné zdroje tepla by byl vztah jiný. Pro bodový zdroj tepla (hot ball) by dimenze byla $D = 0$, pro ohřev drátem (hot wire) $D = 1$ a v případě objemového tepelného zdroje (microwave) by byla dimenze $D = 3$ [29], [30].

Skoková metoda (Step-Wise method)

Integrací ze vztahu (21) lze odvodit teplotní odezvy pro skokovou metodu, ovšem za předpokladu, že tepelný výkon P bude konstantní. Vztah je pak vyjádřený jako závislost teplotní změny na čase opět pro rovinný zdroj tepla jako

$$\Delta T(t) = \int_0^t \frac{P(4\pi at)^{-s}}{c_p \rho} \exp\left(-\frac{h^2}{4at}\right) dt. \quad (23)$$

Po úpravě integrálu (s pomocí metodou per partes) dostaneme vztah ve tvaru

$$\Delta T(t) = \frac{P(4\pi at)^{1-s}}{4\pi(1-s)\lambda} \left[\exp\left(-\frac{h^2}{4at}\right) - \left(-\frac{h^2}{4at}\right)^{1-s} \Gamma\left(s, \frac{h^2}{4at}\right) \right], \quad (24)$$

kde $\lambda = c_p \rho$ je tepelná vodivost. Pro rovinný zdroj tepla platí stejně jak v předchozím případě $E = 3$ a $D = 2$ a vztah je teda vyjádřen

$$\Delta T(t) = \frac{P}{2\lambda} \left[\frac{\sqrt{4\pi at}}{\pi} \exp\left(-\frac{h^2}{4at}\right) - h \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{h}{\sqrt{4at}}\right) \right], \quad (25)$$

$\operatorname{erfc}(x) = \Gamma(1/2, x^2) / \sqrt{\pi}$ je komplementární chybová funkce (*Gaussova chybová funkce*) a $x = h / \sqrt{4at}$.

Lineární metoda (Ramp-Wise method)

Lineární modelový vztah lze odvodit opět integrací a to ze vztahu (24), ovšem za předpokladu, že výkon P byl lineárně zvyšován ($dP = P_0 dt = \text{konst.}$). Pokud zanedbáme chybovou funkci, bude závislost změny teploty na čase pro rovinný zdroj vyjádřena jako

$$\Delta T(t) = \int_0^t \frac{P_0(4\pi at)^{1-s}}{4\pi(1-s)\lambda} \exp\left(-\frac{h^2}{4at}\right) dt. \quad (26)$$

Po úpravě integrálu (s pomocí metodou per partes) dostaneme vztah ve tvaru

$$\Delta T(t) = \frac{P_0}{12a\lambda} \left[\frac{(4\pi at)^{3/2}}{\pi^2} \exp\left(-\frac{h^2}{4at}\right) - h^3 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{h}{\sqrt{4at}}\right) \right]. \quad (27)$$

2.5.4 Zobecnění transientních metod

Pro zobecnění transientních metod lze vycházet ze vztahů (21), (24) a (27), pro usnadnění se však zanedbává chybová funkce a přidává se veličina značící ztrátové složky, tím pádem pro výše uvedené typy transientních metod získáme jednotný vztah

$$\Delta T(t) = \Delta T_0 \left(\frac{t}{t_D} \right)^\alpha \exp\left(-\frac{t_D}{t} - \frac{t}{t_R}\right), \quad (28)$$

kde $\Delta T_0 = A t_D^\alpha$, A vyjadřuje absorpční koeficient, t_D vyjadřuje difuzní čas, t_R je čas relaxační a α je parametr, který charakterizuje vlastnosti tepelného zdroje a lze vyjádřit také vztahem

$$\alpha = \frac{D - E}{2} + \alpha_0, \quad (29)$$

kde D vyjadřuje typ zdroje tepla, který může být bodový, lineární, plošný nebo objemový a může nabývat hodnot 0; 1; 2 a 3. E vyjadřuje dimenze šíření tepla v prostoru. Také α_0 ovlivňuje parametr charakterizující tepelné vlastnosti a ten vyjadřuje typ ohřevu, jakým způsobem bylo dodáváno soustavě teplo. Teplo může být do soustavy dodáváno pulzem, pak bude $\alpha_0 = 0$, pro skokovou metodu bude $\alpha_0 = 1$, a pokud bude teplo dodávané do soustavy lineárně, pak bude $\alpha_0 = 2$.

2.6 Termofyzikální veličiny

2.6.1 Tepelná kapacita

Tepelná kapacita C je definována vztahem

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad (30)$$

kde dQ odpovídá teplu, které je dodáno soustavě a dT je teplotní přírůstek termodynamické teploty soustavy. Tepelná kapacita odpovídá velikosti systému a vyjadřuje množství tepla, které je potřebné, aby se teplota soustavy změnila právě o jednotku teploty. Tepelná kapacita závisí na tom, jestli tepelná výměna probíhá za konstantního tlaku nebo objemu. Také závisí na hmotnosti soustavy, chemickém složení a na podmínkách přijímaného tepla. Jednotkou tepelné kapacity je ($J \cdot K^{-1}$).

Měrná tepelná kapacita

Pokud je jednotkové množství látky ohřáté o jednotku teploty, znamená to, že do soustavy bylo dodáno takové množství tepla, jímž je definována měrná tepelná kapacita a je vyjádřena vztahem [31]

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} = \frac{P}{m} \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1}. \quad (31)$$

kde $dQ = P \cdot dt$ a P je výkon tepelného zdroje.

Měrná tepelná kapacita (měrné teplo) se může vyskytovat buď za konstantního objemu, nebo za konstantního tlaku. Pokud bude objem konstantní ($dV = 0$, $dQ = dU$, viz (3)) měrná tepelná kapacita bude tedy vyjádřena vztahem

$$c_v = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT}, \quad (32)$$

kde dU je změna vnitřní energie při změně teploty dT a m je hmotnost látky.

V případě, že konstantní bude tlak, dojde ke změně entalpie. Podle vzorce $H = U + pV \Rightarrow dH = dQ + Vdp = dQ$ a vztah definující měrnou tepelnou kapacitu za konstantního tlaku bude

$$c_p = \frac{1}{m} \frac{dH}{dT}, \quad (33)$$

kde dH je změna entalpie potřebná ke změně teploty o dT .

Měrná tepelná kapacita má lišící se jednotky od tepelné kapacity. Jednotkou měrné tepelné kapacity je ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$), jelikož je vztažena na jednotkové množství látky. Nejčastěji se používá měrná tepelná kapacita za konstantního tlaku zejména pro pevné a kapalné látky. Pro látky v plynném skupenství se zavádí tzv. *Poissonova konstanta* z důvodu značného rozdílu mezi měrnou tepelnou kapacitou za konstantního tlaku a objemu. To je vyjádřeno vztahem

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{dH}{dU}. \quad (34)$$

Molární tepelná kapacita

Molární tepelná kapacita odpovídá dodanému teplu, které je vztažené na jednotku látkového množství. Aby se teplota jednoho molu látky zvýšila o jednotku teploty, je potřeba dodat množství tepla podle vztahu

$$c = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}. \quad (35)$$

Jednotku molární tepelné kapacity lze vyčíst ze vztahu a je to ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

2.6.2 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost (konduktivita) λ je charakterizována vedením tepla látkou. Veličina, která charakterizuje tepelnou vodivost, je součinitel tepelné vodivosti a je definován *Fourierovým zákonem* (viz (6)).

$$q = -\lambda \text{ grad } T, \quad (36)$$

kde $q = dQ/(S_p \cdot dt) = P/S_p$, P je výkon (W) a S_p je plocha (m^2), kterou je šířeno teplo z tepelného zdroje. Za předpokladu, že $grad T = \Delta T/h$, kde h je vzdálenost teplotního čidla od tepelného zdroje a musí být splněna podmínka, a to, že vzdálenost musí být $h > 0$. Dosazením do vztahu (36) a po provedení úpravy lze psát, že tepelná vodivost (konduktivita) je vyjádřena vztahem

$$\lambda = \frac{P \cdot h}{S_p \cdot \Delta T}. \quad (37)$$

Tepelnou vodivost (konduktivitu) lze také popsat jako množství tepla, které prochází jednotkovou plochou za jednotku času v jednotkovém teplotním gradientu v ustáleném čase. Jednotkou konduktivity je ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$). V homogenním a izotropním prostředí se může tepelná vodivost jevit jako konstantní, záleží ovšem na materiálu. U některých materiálů silně závisí na teplotě. V nehomogenním prostředí je konduktivita funkcí plochy.

2.6.3 Teplotní vodivost

Teplotní vodivost (difuzivita) a vyjadřuje schopnost látky vyrovnávat gradienty teploty v homogenním prostředí při neustálém šíření tepla. Někdy se s ní můžeme setkat také pod názvem tepelná difuzivita. Jednotkou teplotní vodivosti je ($m^2 \cdot s^{-1}$). Teplotní vodivost se dá vyjádřit pomocí měrné tepelné kapacity za konstantního tlaku jako

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}. \quad (38)$$

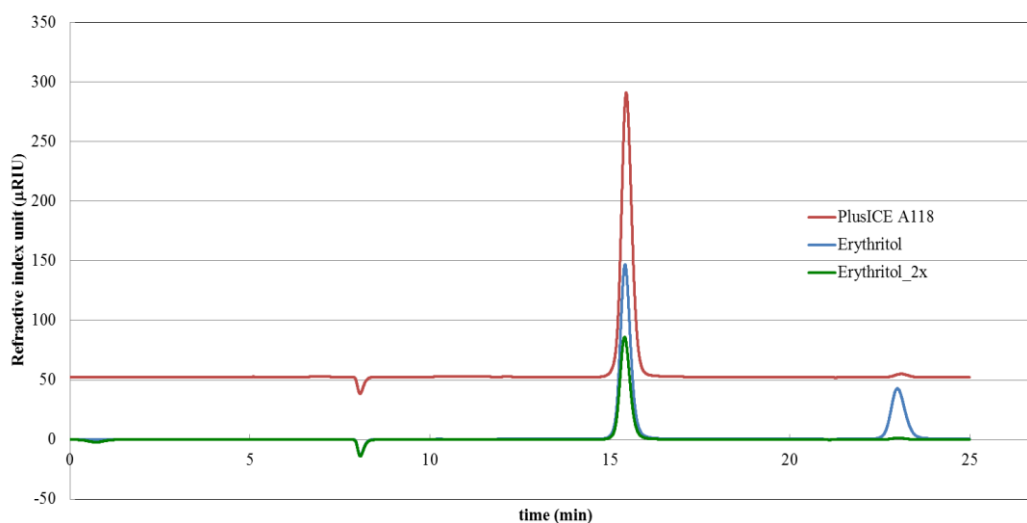
Úpravami vztahů (37) a (38) získáme zjednodušený vztah pro teplotní vodivost, který je závislý na vzdálenosti teplotního čidla od zdroje tepla a tento vztah je vyjádřen jako

$$a = h^2 \frac{d \ln T}{dt}. \quad (39)$$

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Studované materiály

Experimentální část této práce se zabývá studiem tepelných vlastností látek, využívající akumulaci tepelné energie na bázi fázové přeměny. Jako studovaný materiál byl použit komerční výrobek od firmy Phase Change Material Products Ltd pod názvem PlusICE A118. Chromatografií bylo zjištěno, že komerční výrobek PlusICE A118 je cukerný alkohol erythritol (viz Obr. 8) [34]

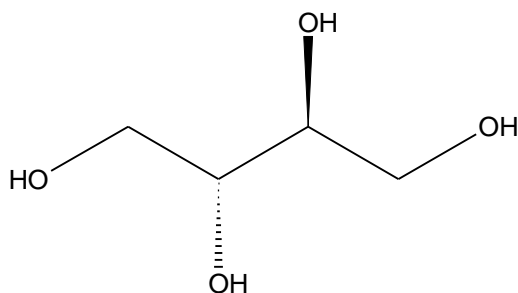


Obr. 8: Chromatogram erythritolu a PlusICE A118 [34]

3.1.1 Erythritol

Erythritol je cukerný alkohol (nebo také polyol), který se hojně využívá v potravinářském průmyslu jako zvýrazňovač aroma, zvlhčovač, náhradní sladidlo, stabilizátor nebo také jako zahušťovadlo. Také se vyskytuje v některých druzích potravin, jako jsou třeba různé druhy ovoce, ve vyšších koncentracích se také nachází v sýru, ve víně, anebo třeba v pivu [32]. Erythritol můžeme v potravinách nalézt pod označením E968.

Erythritol se vyskytuje ve formě bílého krystalického prášku, nemá žádný specifický zápach. Molekulová hmotnost erythritolu je $122,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a hustota $1450 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Další fyzikální parametry erythritolu jsou teplota tání $121 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a teplota varu $329 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Experimentálně bylo zjištěno, že tato látka se chová jako PCM a může být použita pro akumulaci energie v tepelném výměníku.



Obr. 9: Strukturní vzorec erythritolu

3.1.2 Produkt PlusICE A118

Komerční produkt PlusICE A118 je bílá krystalická látka, teplota tání je 118°C. Pro stanovení termofyzikálních parametrů je potřeba znát objem měřeného materiálu a hustotu. Hustota PlusICE A118 je shodná s hustotou erythritolu 1450 kg·m⁻³ a měření probíhala v objemu 50 ml.

Parametry měřeného vzorku:

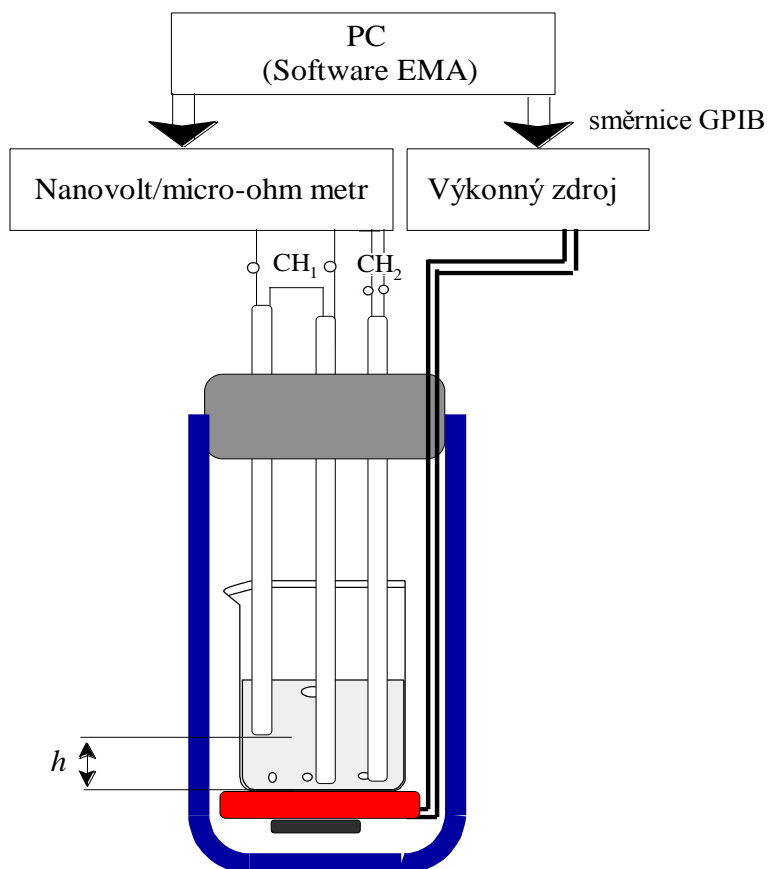
$$m = 42 \text{ g}$$

$$\rho = 1450 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$c_p = 2,7 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.2 Experimentální aparatura

Experiment byl uskutečněn v aparatuře, která se skládala z Dewarovy nádoby (termosky). V Dewarově nádobě byl umístěn zdroj tepla, kádinka s obsahem měřeného vzorku a teplotními čidly (RTD platinové odpory, termočlánek). Dále byly použity přístroje Agilent 34420A a Agilent 6622A a programové vybavení Electrical Measurement Analyser (EMA). Na obrázku (Obr. 10) je znázorněna aparatura se schematickým nákresem zapojených přístrojů a řízení přes software. CH1 a CH2 vyjadřují jednotlivé kanály přístroje Agilent 34420A, z nichž jeden byl nastaven na zaznamenávání napětí, a druhý byl nastaven na zaznamenávání teploty. Komunikace mezi PC a měřicími přístroji je umožněna pomocí sběrnice GPIB



Obr. 10: Experimentální aparatura

3.2.1 Agilent 34420A – Nanovolt/micro-ohm metr

Agilent 34420A je přístroj, který měří velikost elektrického napětí a také měří velikost elektrického odporu. Tento přístroj je velmi výkonný a citlivý, zaznamenává velice malé niance. Při měření našeho experimentu byl tento přístroj zapojen tak, aby zaznamenával změny napětí termočláнку, anebo změny odporu na RTD senzoru.

3.2.2 Agilent 6622A – Výkonový zdroj

Agilent 6622A je výkonný stabilizovaný zdroj stejnosměrného napětí, který je naprogramován pomocí PC. Na základě naprogramovaného tepelného pulsu, byl generován teplotní puls do tepelného zdroje.

3.2.3 Zdroj tepla

Zdrojem tepla v experimentu byl použit tepelný zdroj, jehož příkon byl upravován podle experimentů pomocí programu EMA.

Za ideální plošný zdroj se považuje takový tepelný zdroj, který je planární, homogenní a jeho dimenze je $D = 2$. Ovšem realita je trochu jiná. Teplo neprostupuje do materiálu rovnoměrně celou plochou z tepelného zdroje, ale může vnikat menší, resp. větší plochou v závislosti na

kvalitě reálné plochy. Důvodem mohou být nerovnosti plochy tepelného zdroje nebo může nastat nesrovnalost s přímým kontaktem měřeného materiálu, kdy se teplo nešíří materiálem rovnoměrně. Dimenze pak může nabývat hodnot $D < 2$, nebo $D > 2$. V prvním případě ($D < 2$) se teplo v kontaktu s látkou šíří přímo přes látku a je využito šíření přes menší plochu (viz Obr. 11, vlevo), kdežto v druhém případě ($D > 2$) se teplo šíří přes větší plochu (viz Obr. 11, vpravo).



Obr. 11 Přestup tepla do materiálu různými plochami

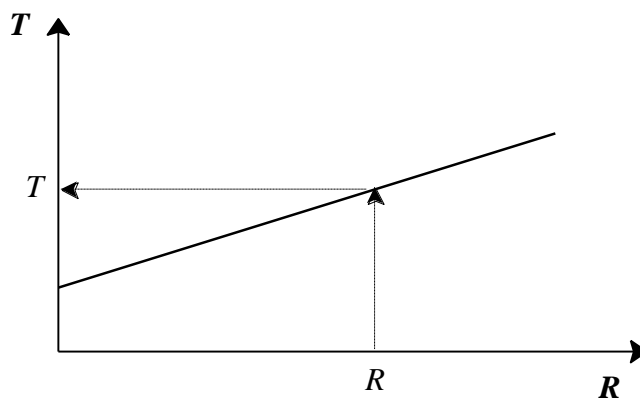
3.2.4 RTD senzor

RTD senzor je typ odporového čidla, kdy na základě změny teploty dochází také ke změně hustoty volných elektronů v polovodiči a tím pádem se také změní elektrický odpor, který zaznamená RTD senzor [33].

V experimentu bylo použito měření teploty pomocí transienční metody, kdy se nepřímo zaznamenávala teplota přes změnu elektrického odporu a následně přes kalibrační funkci se přepočítávala na teplotu. Naměřený elektrický odpor R se pak přepočítal na teplotu vyplývající z grafu (viz Obr. 12) podle vztahu

$$T = Rk + q, \quad (40)$$

kde $k = 2,592$ je směrnice přímky a $q = -259,354$ je posunutí v ose y . V našem experimentu byl použit platinový odpor, který byl v přímém kontaktu s tepelným zdrojem.

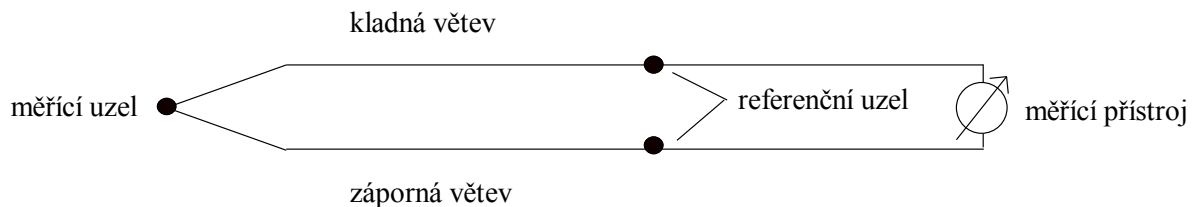


Obr. 12: Přepočet naměřených hodnot na teplotu

3.2.5 Termočlánek

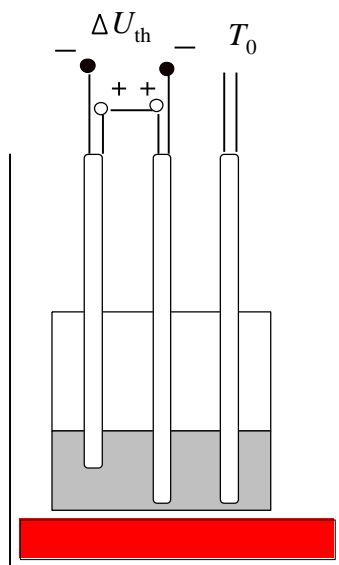
Termočlánek je sestaven ze dvou různých kovů, které tvoří tzv. kladné a záporné větve. U termočláneku typu K tvoří kladnou větev chromel (složení chromelu – 90 % niklu a 10 % chromu) a zápornou větev tvoří alumel (složení alumelu – 95 % niklu, 2 % hliníku, 2 % manganu a 1 % křemíku). Obě větve jsou spojeny do jednoho bodu (uzel), jeden se nazývá

měřicí uzel, druhý je uzel referenční, neboli srovnávací (viz Obr. 13). Referenční uzel je umístěn v místě konstantní definované teploty, jestliže se jednotlivé konce termočlánku liší teplotou, vzniká v jednotlivých uzlech různý elektrický potenciál, což vede ke vzniku napětí, které se zaznamenává [33].



Obr. 13: Termočlánek

V druhém případě experimentálního měření bylo použito rovněž transientní metody pro měření teploty, a to pomocí termočlánku, kdy se zaznamenávala změna elektrického napětí ΔU_{th} v závislosti na teplotě. V experimentu byly použity tři termočlánky typu K, kdy jeden byl samostatně umístěn v přímém kontaktu s tepelným zdrojem a snímal teplotu T_0 . Další dva termočlánky byly propojeny, jeden byl opět v přímém kontaktu s tepelným zdrojem a druhý byl umístěn v definované výšce od tepelného zdroje $h = 1$ cm. Tyto dva propojené termočlánky zaznamenávaly rozdíl napětí ΔU_{th} (viz Obr. 14).



Obr. 14: Zapojení termočlánku

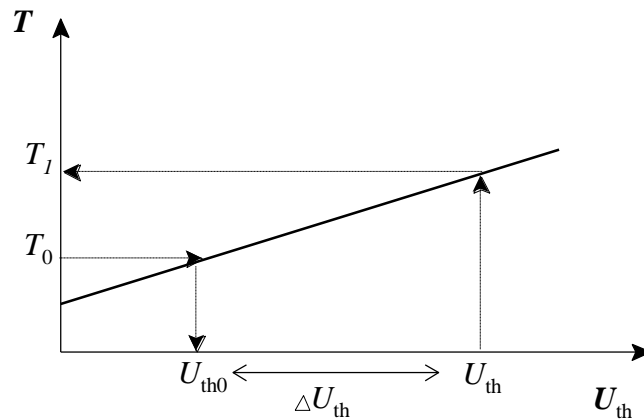
Naměřené hodnoty T_0 a ΔU_{th} byly obdobně jak u RTD senzoru přepočítávány na teplotu (viz Obr. 15) přes kalibrační závislost

$$T_1 = U_{th} k_1 + q_1, \quad (41)$$

kde $k_1 = 2,435 \cdot 10^4$ je směrnice přímky a $q_1 = 5,317 \cdot 10^{-1}$ je posunutí v ose y. Ovšem napětí U_{th} nebylo měřeno přímo, ale odvozeno z naměřených veličin T_0 a ΔU_{th} . Jak lze vyčíst z grafu (Obr. 15) odvozením ze vztahu (41) dostáváme vztah

$$T_1 = (T_0 k_2 + q_2 - \Delta U_{th})k_1 + q_1, \quad (42)$$

kde $k_2 = 4,107 \cdot 10^{-5}$ a $q_2 = -2,175 \cdot 10^{-5}$.



Obr. 15: Přepočet naměřených hodnot na teplotu

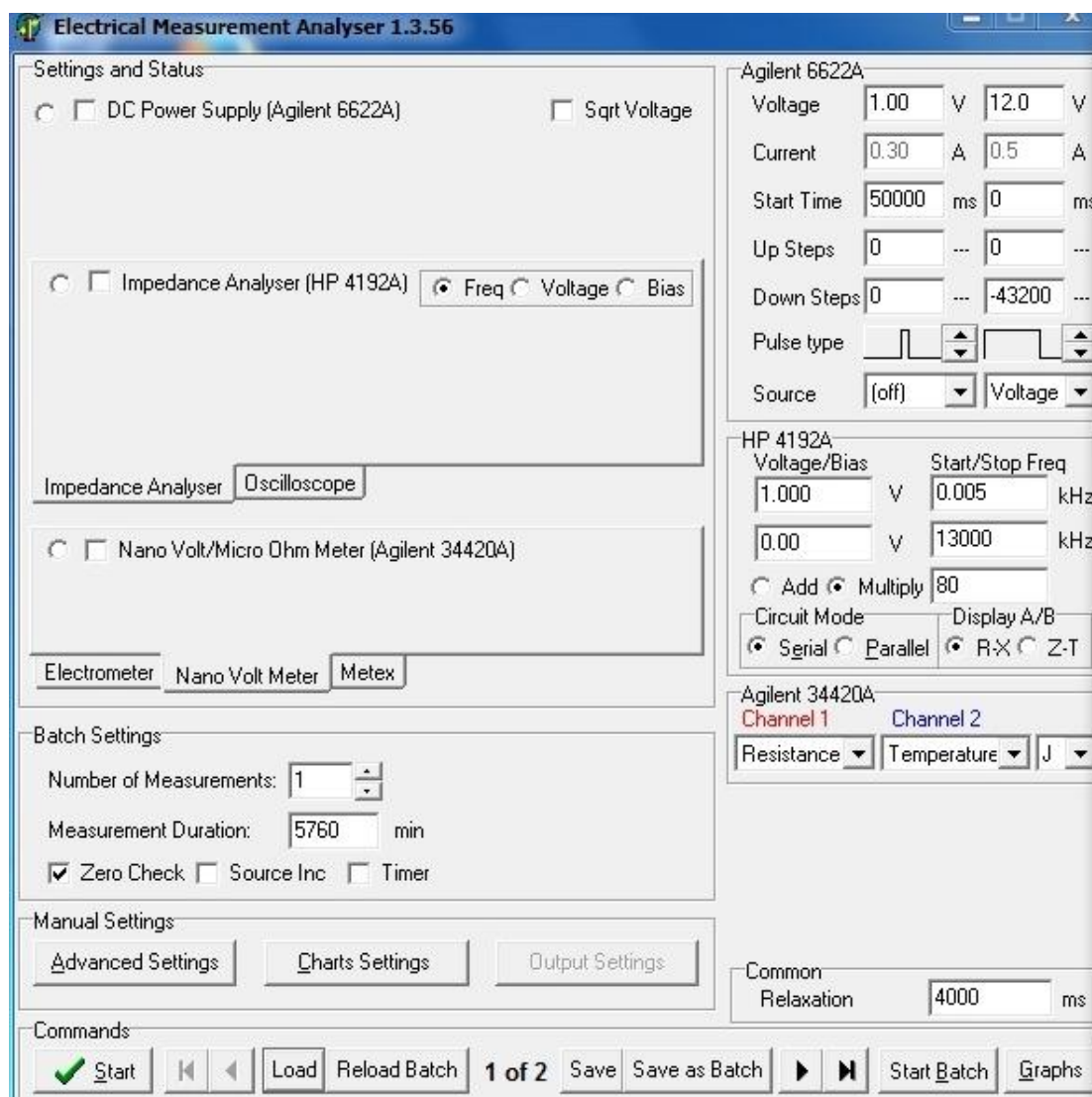
3.2.6 Electrical Measurement Analyser (EMA)

Electrical Measurement Analyser je multifunkční software, který umožňuje nastavování a sběr dat z různých měřicích přístrojů. Umožňuje komunikaci se zdrojem napětí (Agilent 6622A), s impedančním analyzérem (HP 4192A), s paměťovým osciloskopem (Phillips PM 3320E), s elektrometrem (Keithley 6517A), s nanovolt/ohm metrem (Agilent 34420A) a s altimetrem (Metex M-3850). Tyto přístroje je možno řídit prostřednictvím sběrnice GPIB a RS232. V našem experimentu bylo měření provedeno za pomoci přístroje Agilent 6622A, který umožňoval řízení tepelného zdroje a Agilent 34420A, který zaznamenával měřené veličiny (odpor RTD senzoru a napětí termočlánků).

Pro zdroj napětí byly nastaveny jednotlivé dávky pomocí programu EMA, který určoval jakou intenzitu, šířku a délku bude mít vyslaný pulz a na základě tohoto nastavení se poté odvíjelo celé měření. Program také po celou dobu měření zaznamenával teplotu, odpor RTD senzoru a napětí termočlánku. Data jsou zaznamenávány, a ve formě MS Excel slouží k dalšímu zpracování a vyhodnocení. Program také umožňuje nastavit libovolný počet opakování s různou dobou relaxace, což je velice přínosné pro zvyšování reprodukovatelnosti naměřených výsledků.

Nastavení parametrů v programu EMA jednotlivých měření se lišilo délkou a intenzitou vyslaného pulsu. Na *Obr. 16* je demonstrováno nastavení vlastnosti pulsu pro měření pomocí RTD senzoru, kdy celkový čas měření byl 96 h, a vkládané napětí bylo 12 V. V pravém horním rohu na *Obr. 16* se nachází nastavení pro výkonný zdroj Agilent 6622A, první zdroj byl vypnut, proto v kolonce zdroj (source) je nastaveno off. Měření probíhalo za pomoci druhého zdroje, proto také muselo být přímo na přístroji Agilent 6622A nastaveno měření na druhý kanál a v druhé kolonce zdroj (Source) je nastavené napětí (Voltage). Napětí (Voltage) bylo tedy nastaveno na 12 V, proud (Corrent) byl 0,5 A, ovšem skutečný proud byl menší a

zaznamenával se pomocí programu. Parametry definující tvar pulsu byly nastaveny následovně: začínající čas měření (start time) byl 0 ms, počet kroků změny teploty (Down Step) byl nastaven na - 43 200, jelikož relaxační čas (Common Relaxation) byl 4 000 ms, to znamená, že snímaná data, byla zaznamenávána každé 4 s, tudíž musí počet kroků odpovídat časovému intervalu měření. Nastavení dávky (Batch Settings) bylo následující: počet měření (Number of Measurements) byl nastaven na hodnotu 1 a doba měření (Measurement Duration) byla 5 760 min, jelikož se měřilo skokově a jeden skok trval právě uvedenou dobu. Pro nanovolt/micro-ohm metr Agilent 34420A bylo nastaveno kanál 1 (Channel 1) na měření odporu (Resistance) a kanál 2 (Channel 2) na teplotu (Temperature). Jednotlivé experimenty se lišily v době měření a vkládaném napětí. Nastavení experimentu se ukládá jako dávka pro další použití, kdy se poté upravují jen parametry napětí (Voltage), doba měření (Measurement Duration) a počet kroků změny teploty (Down Step). Jednotlivé dávky předem přednastaveny, lze pak jednoduše načíst pomocí Load a měření spustit pomocí Start Batch. Při měření pomocí termočlánu, byly nastaveny dvě dávky, první dávka byla ohřev s nastaveným napětím a druhá dávka byla s nulovým napětím.



Obr. 16: Nastavení parametrů v programu EMA pro Agilent 6622A a Agilent 34420A

3.3 Popis experimentu

Cílem experimentu bylo proměřit vybrané materiály, které využívají k akumulaci tepla fázovou přeměnu a stanovit jejich tepelné parametry v jednotlivých fázích přeměny.

3.3.1 Příprava vzorků a průběh experimentu

Pro všechna měření byly vzorky připraveny stejným způsobem. Do kádinky bylo odměřeno 50 ml komerčního produktu PlusICE A118. Vzorek v kádince dosahoval do výšky 2,5 cm. Kádinka poté byla umístěna do Dewarovy nádoby, ve které byl umístěn tepelný zdroj. Do vzorku byla zanořena teplotní čidla (RTD senzor, termočlánek typu K) a aparatura byla utěsněna.

Všechna měření byla provedena skokovou metodou, kdy byl příkon tepelného zdroje po určité době konstantní a probíhal ohřev vzorku, což vedlo následně ke změně skupenství. Následně byl vzorek chlazen a příkon tepelného zdroje byl nulový. Pomocí programu *EMA* byly nastaveny parametry jednotlivých měření (viz výše kap. 3.2.6). Nejprve bylo měření provedeno pomocí RTD senzoru. Měření probíhalo ve třech variantách, které se lišily příkonem tepelného zdroje. Doba měření byla pro tyto tři experimenty shodná, měření probíhala po dobu 96 h a vkládané napětí bylo $U_1 = 10 \text{ V}$, $U_2 = 12 \text{ V}$ a $U_3 = 14 \text{ V}$. Příkon na tepelném zdroji byl dopočítán podle vztahu $P = UI$ z nastaveného napětí v programu *EMA* a skutečného proudu, jednotlivé příkony tepelného zdroje tedy byly $P_1 = 2,1 \text{ W}$, $P_2 = 3 \text{ W}$ a $P_3 = 4,2 \text{ W}$. V druhém případě při použití termočlánku jako teplotního čidla byly provedeny dva experimenty, které se lišily jak ve vkládaném napětí, resp. v příkonu tepelného zdroje, tak i v době experimentu. Experimenty měřené pomocí termočlánku byly nastaveny ve dvou dávkách měření. To znamená, že v jedné dávce bylo nastaveno napětí a v druhé dávce bylo nastaveno napětí nulové a experiment probíhal ve dvou krocích v jednom měření. Vzorek byl nejprve měřen po dobu 2x48 h při nastaveném napětí $U = 14 \text{ V}$, resp. příkonu tepelného zdroje $P = 4,1 \text{ W}$, což bylo odvozeno z předchozího měření pomocí RTD senzoru. Poté na základě prvního měření byl vzorek změřen za kratší dobu a při zvýšeném napětí. Experiment probíhal po dobu 2x24 h a vkládané napětí bylo $U = 16 \text{ V}$, resp. příkonu tepelného zdroje $P = 5,4 \text{ W}$. Zaznamenávaná data, která byla ve formě MS Excel obsahovala čas měření (ms), vkládané napětí (V) na tepelném zdroji, proud (A) procházející tepelným zdrojem (Agilent 6622A) a dle typu použitého teplotního čidla odpor (Ω) nebo změnu napětí termočlánku (V) a teplotu termočlánku (Agilent 34420A).

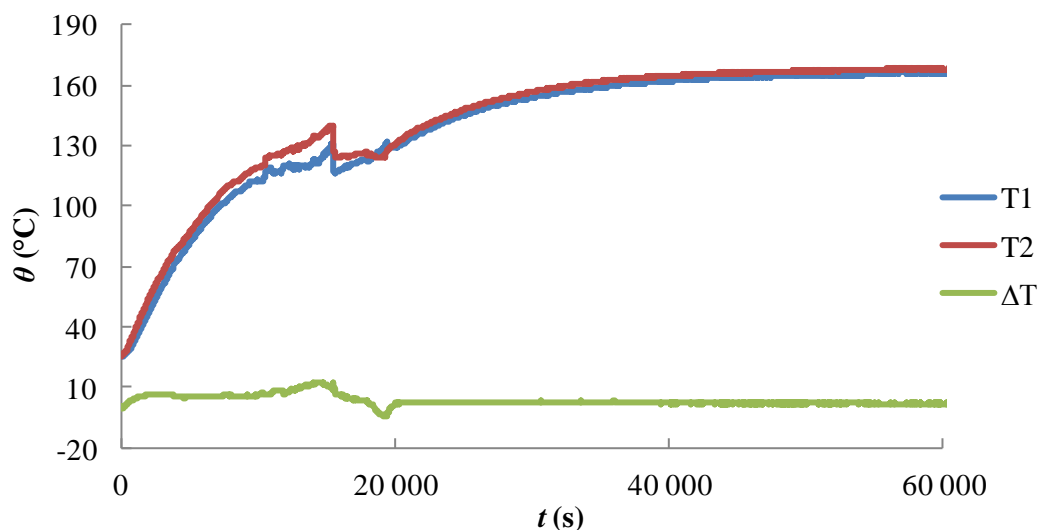
3.3.2 Vyhodnocení experimentálních dat

Měření probíhalo, jak již bylo zmíněno v předešlé kapitole, skokovou metodou, kdy se měření skládalo ze dvou fází, a to z fáze ohřevu a z fáze chlazení. Vyhodnocení experimentálních dat bude demonstrováno při měření vzorku pomocí termočlánku při vkládaném napětí $U = 16 \text{ V}$, po dobu $t = 24 \text{ h}$.

Pomocí softwaru *EMA* byl zjištěn čas t (s), proud procházející tepelným zdrojem I (A), napětí vkládané na tepelný zdroj U_s (V) a změna napětí ΔU_{th} (V) a teplota T_0 ($^{\circ}\text{C}$) na termočlánu,

což bylo pomocí kalibrační závislosti přepočítáno na teplotu T_1 , jak bylo uvedeno v předcházející kapitole podle vztahu (42). Ze získaných dat byl vypočten výkon tepelného zdroje P (W) a teplota termočlánku – teplotní odezva ΔT (K).

V grafu na Obr. 17 se nachází teplotní odezva naměřených experimentálních dat ve fázi ohřevu. T_0 (červená křivka) získána přímo pomocí termočlánku, T_1 (modrá křivka) přepočítána pomocí kalibrační závislosti. Rozdílem těchto dvou hodnot, byla získána ΔT , která byla dále použita pro vyhodnocování experimentu. Z grafu je patrné, že po určité době došlo k fázové přeměně, z pevné krystalické struktury látka přešla do stavu kapalného. K fázové přeměně začalo docházet cca po třech hodinách, kdy se teplota pohybovala kolem 120 °C. Fázová přeměna probíhala přibližně po dobu tří hodin, přibližně po šesti hodinách od zahájení experimentu se celý objem měřeného materiálu nacházel již v kapalné fázi, což je patrné z grafu (červená a modrá křivka), kdy teplota již dále nenarůstala z důvodu dosažení maximální teploty.



Obr. 17: Teplotní odezva experimentálních dat

Metoda pro vyhodnocení transientního měření skokovou metodou

Vyhodnocení experimentálních dat a získání termofyzikálních parametrů vychází z rovnice (28)

$$\Delta T(t) = A t^\alpha \exp\left(-\frac{h^2}{4at} - \frac{4at}{R^2}\right), \quad (43)$$

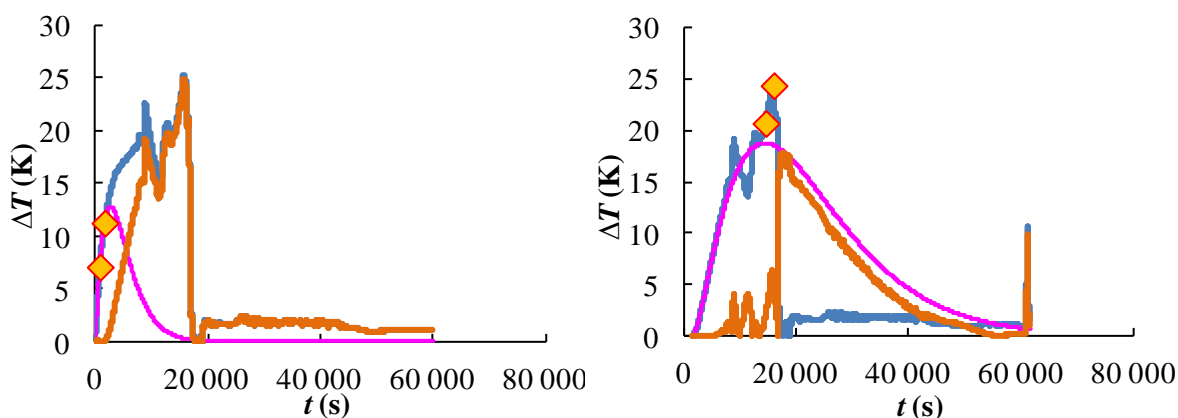
kde $A = \Delta T_0 / t_D^\alpha = P_s (4\pi a)^\alpha / 4\pi S \alpha \lambda$ je absorpční koeficient. Difuzní čas je vyjádřen jako $t_D = h^2 / 4a$ (h je vzdálenost teplotního čidla od tepelného zdroje), $t_R = R^2 / 4a$ je relaxační čas (R je parametr tepelných ztrát). Experimentální data byla analyzována a tepelné parametry byly získány za použití regresní metody

$$y(t) = \ln \Delta T(t) = \ln A + \alpha \ln t - \frac{t_D}{t} - \frac{t}{t_R} = m_0 + m_1 x_1 + m_2 x_2 + m_3 x_3, \quad (44)$$

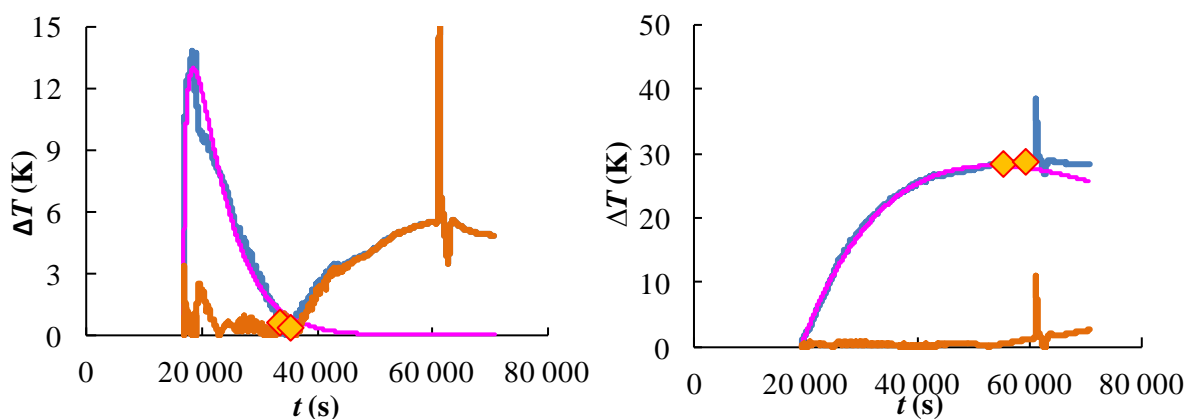
kde $x_1 = \ln t$, $x_2 = 1/t$ a $x_3 = t$. Z takto získaných parametrů, můžeme vypočítat absorpční koeficient A , parametr charakterizující vlastnosti tepelného zdroje α , difúzní čas t_D a relaxační čas t_R . Všechny tyto parametry závisí na typu ohřevu α_0 , na typu zdroje D a dimenze šíření tepla v prostoru E .

V grafech (*Obr. 18* a *Obr. 19*) je patrné fitování experimentálních dat na data modelové podle multiparametrické lineární regrese (44). Modrá křivka v grafu znázorňuje naměřená experimentální data, růžová křivka znázorňuje data modelová, na kterou byly fitovány data experimentální. Body v grafu znázorňují úsek dat, z kterých byly zjištěny difúzní a relaxační parametry. Hnědá křivka vyjadřuje rozdíl mezi experimentálními a modelovými daty. Z grafu vyplývá, že nařizovaná data, která byla použita pro stanovení difúzních a relaxačních parametrů, byla ve velmi dobré shodě, jelikož křivka je v daném rozmezí nulová. Data, která se nacházejí za vyznačeným úsekem, byla znova fitována na modelová data v dalším kroku, jak je patrné v jednotlivých grafech.

Materiál po dobu ohřevu prošel čtyřmi procesy, jejichž data byly jednotlivě vyhodnocovány a fitovány na modelová data. První fáze probíhala velmi krátkou dobu a docházelo k přestupu tepla z tepelného zdroje do materiálu. V druhé fázi se teplo již šířilo celým objemem měřeného vzorku a docházelo k lineárnímu nárůstu teploty. Docházelo tedy k akumulaci citelného tepla, tudíž neprobíhala fázová přeměna. Ve třetí fázi během ohřevu, nastala fázová přeměna. Z pevné krystalické struktury vzorek postupně přecházel do kapalného skupenství, v této fázi docházelo k akumulaci latentního (skupenského) tepla. Jelikož se část vzorku nacházela již ve stavu kapalném a fázová přeměna probíhala v celém objemu měřeného vzorku, výsledné tepelné parametry mohly být ovlivněny šířením tepla prouděním. Ve čtvrté, poslední fázi byl vzorek již v celém objemu v kapalném stavu, teplota dále nenarůstala, jelikož bylo docíleno teplotního maxima při daném příkonu. Stejně jako u třetí fáze byly zde tepelné parametry ovlivněny prouděním.

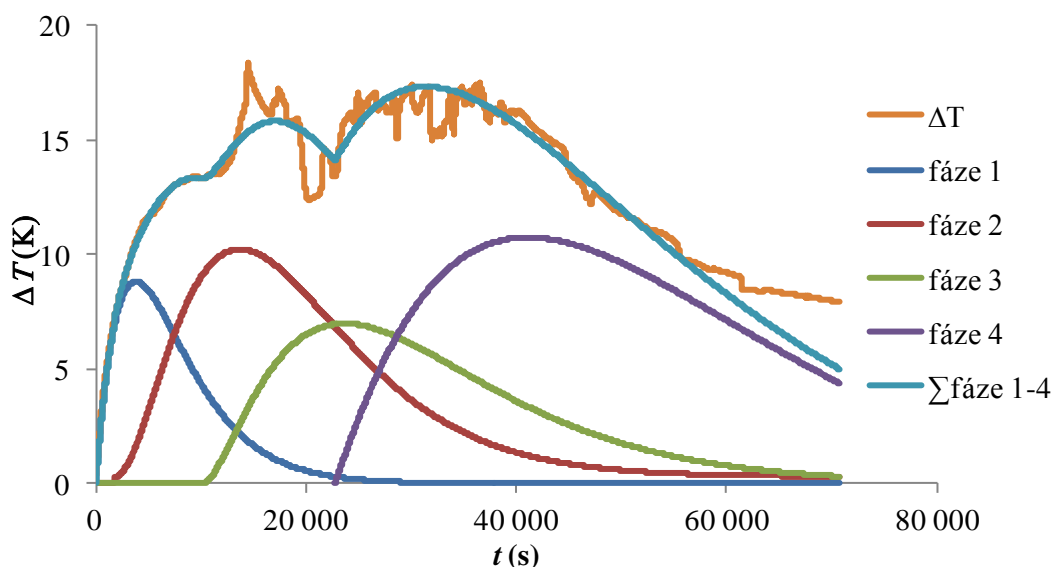


*Obr. 18: Experimentální data fitována na modelová data
(vlevo první fáze, vpravo druhá fáze)*



Obr. 19: Experimentální data fitována na modelová data
(vlevo třetí fáze, vpravo čtvrtá fáze)

V grafu na Obr. 20 jsou znázorněny fity jednotlivých fází ohřevu. Světle modrá křivka znázorňuje součet jednotlivých fitů a jak již je na první pohled patrné, bylo docíleno velmi dobré shody mezi experimentálními daty (hnědá křivka) a experimentálními daty fitovanými na modelová data (za ideálních podmínek).



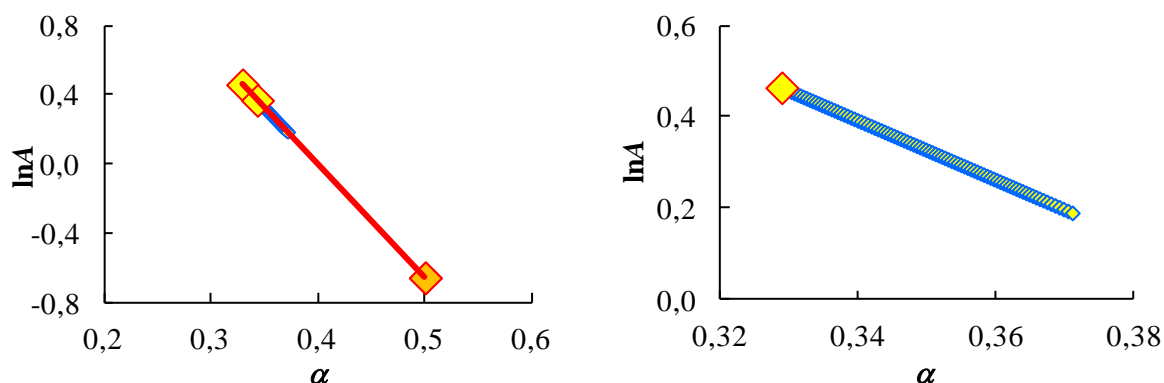
Obr. 20: Fity jednotlivých kroků fázové přeměny

Z nařizovaných experimentálních dat byly poté získány parametry znázorněné v grafech na Obr. 21, Obr. 22, Obr. 23 a Obr. 24. Extrapolací můžeme na základě těchto závislostí vypočítat tepelné parametry za předpokladu, že dimenze typu ohřevu bude $D = 2$, šíření tepla v prostoru $E = 3$ a typ ohřevu $\alpha_0 = 1$. Ideální tepelný parametr podle vztahu $\alpha = \alpha_0 + (D - E)/2$ bude $\alpha = 0,5$. Aproximace závislosti může být pak určena ze směrnice lineární závislosti ze vztahu

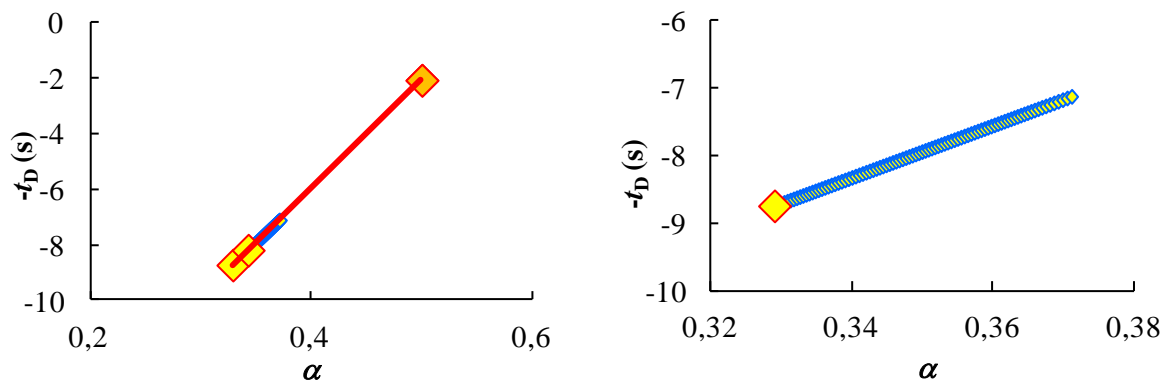
$$A_{id} = A_u \exp[k_{1,A}(\alpha_{id} - \alpha)], \quad t_{D,id} = t_{D,\alpha} + k_{1,D}(\alpha_{id} - \alpha), \quad t_{R,id} = \left[\frac{1}{t_{R,\alpha}} + k_{1,D}(\alpha_{id} - \alpha) \right]^{-1}, \quad (45)$$

Vyhodnocení byla provedena po několika úsecích v rozmezí stanoveného fitu (Obr. 18 a Obr. 20) experimentálních dat, kdy byl úsek vždy posunut oproti původní analýze. Tím bylo získáno více skupin parametrů, které byly založeny na nejistotě měření, což je znázorněno v grafech (Obr. 21, Obr. 22, Obr. 23 a Obr. 24 – vpravo). Na základě takto stanovených parametrů, absorpčního koeficientu, difúzního času a relaxačního času na parametru charakterizujícího vlastností tepelného zdroje, lze stanovit pomocí lineární regrese parametry za ideálních podmínek (ideální plošný zdroj tepla, skokový ohřev)

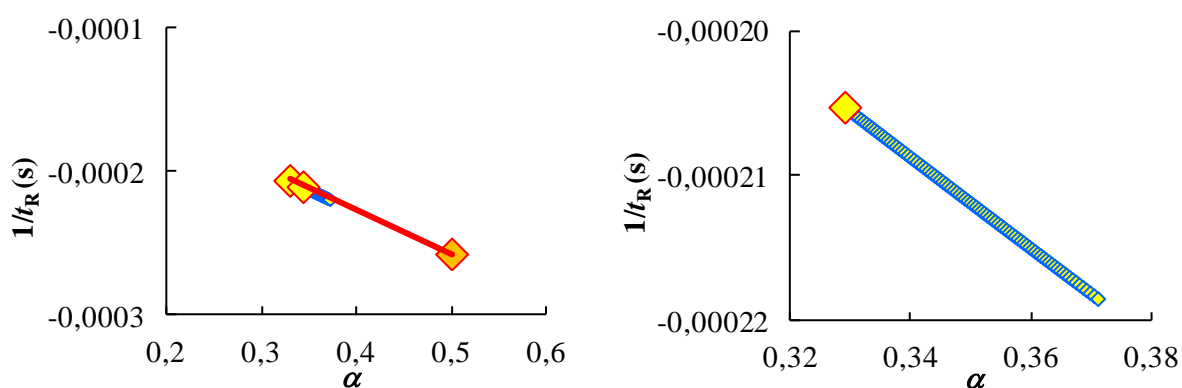
Na základě fitování experimentálních dat a následnou extrapolací, byly získány difúzní a relaxační parametry (absorpční koeficient A , difúzní čas t_D , relaxační čas t_R a parametr charakterizující vlastnosti zdroje tepla α). Difúzní a relaxační parametry v závislosti na parametru α jsou znázorněny v grafech (Obr. 21, Obr. 22, Obr. 23 a Obr. 24 – vlevo). Ve všech případech lze z grafu vyčíst, že za předpokladu šíření tepla v prostoru ($E = 3$) je parametr $\alpha \approx 0,33$ (žluté body). Dle modelu, by měl být tepelný parametr $\alpha = 0,5$ (oranžové body). Odchyšky parametrů zjištěných experimentálně, mohly být způsobeny nelineárním šířením tepla od tepelného zdroje. Jak již bylo řečeno, teplo se šíří menší plochou než je skutečná plocha tepelného zdroje $D < 2$, tepelný parametr potom může nabývat hodnot $\alpha < 0,5$. V opačném případě, když se teplo bude šířit z povrchu většího než je skutečný $D >$, bude tepelný parametr nabývat hodnot $\alpha > 0,5$.



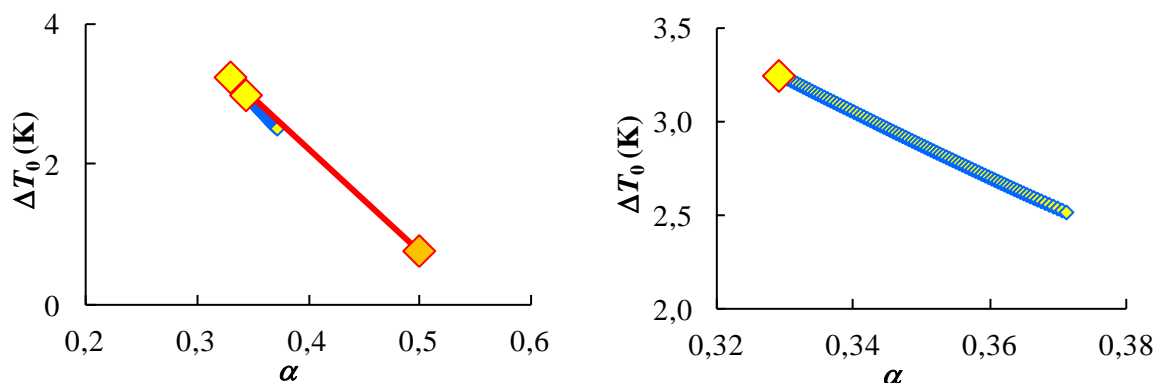
Obr. 21: Aproximace závislosti absorpčního koeficientu na tepelný parametr a přiblížení extrapolace experimentálních dat



Obr. 22: Aproximace závislosti difúzního času na tepelný parametr a přiblížení extrapolace experimentálních dat



Obr. 23: Aproximace závislosti relaxačního času na tepelný parametr a přiblížení extrapolace experimentálních dat



Obr. 24: Aproximace ΔT koeficientu na tepelný parametr a přiblížení extrapolace experimentálních dat

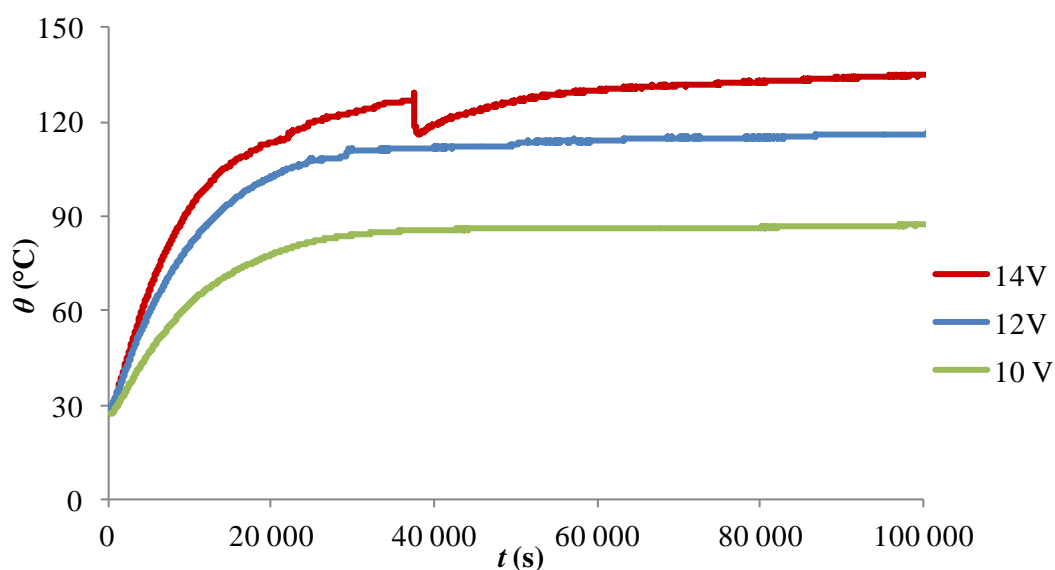
Nyní lze vypočítat termofyzikální parametry: tepelnou kapacitu c_p , tepelnou vodivost (difuzivitu) λ a teplotní vodivost a . Termofyzikální parametry se pak dají vyjádřit vztahy

$$a = \frac{h^2}{4t_D}, \quad c_p = \frac{P_s}{m\sqrt{\pi}} \frac{t_D}{\Delta T_0}, \quad \lambda = \frac{P_s}{4\sqrt{\pi}\Delta T_0} \frac{h}{S}, \quad (46)$$

4 DISKUSE VÝSLEDKŮ

4.1 Tepelné vlastnosti PlusICE A118 měřené RTD senzorem

Nejprve bylo měření provedeno pomocí RTD senzoru, kdy měření probíhalo po dobu 96 h. První experiment byl nastaven na vkládané napětí 10 V, toto napětí bylo zvoleno na základě předchozích neúspěšných experimentů. V grafu na Obr. 25, lze vidět, že při prvním experimentu, vkládané napětí nebylo postačující k tomu, aby nastala fázová přeměna. Teplota dosáhla pouze k přibližně 90 °C, což byl hlavní důvod toho, že neproběhla fázová přeměna, jelikož měřený materiál má teplotu tání 118 °C. Na základě prvního experimentu, byl nastaven druhý experiment, a to tak že vkládané napětí bylo zvýšeno o 2 V, tudíž bylo vkládané napětí na tepelný zdroj 12 V. V grafu (Obr. 25) lze vidět nepatrnou změnu, která vedla k fázové přeměně malého množství vzorku. Fázová přeměna se neuskutečnila v celém objemu, nýbrž jen v malém množství v bezprostřední blízkosti tepelného zdroje, což je patrné na obrázku (Obr. 26). Abychom docílili fázové přeměny v celém měřeném objemu materiálu, vkládané napětí bylo opět zvýšeno o 2 V od předchozího experimentu, to znamená, že vkládané napětí třetího experimentu bylo 14 V. Jak je patrné z grafu, zvolené vkládané napětí bylo již postačující, aby proběhla fázová přeměna v celém objemu.



Obr. 25: Teplotní odezva experimentálních dat měřená RTD senzorem



Obr. 26: Fázová přeměna při vkládaném napětí 12 V po dobu 96 h.

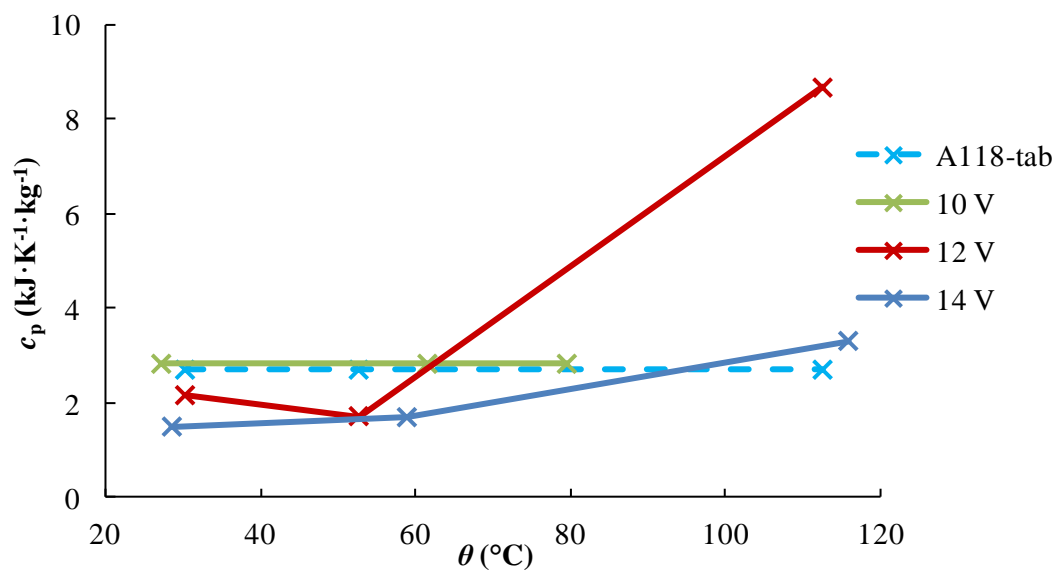
Naměřená data byla zpracována a vyhodnocena obdobným postupem jak již bylo popsáno výše. Při měření RTD senzorem nebyla vkládána dostatečně velká napětí, jak již tomu bylo při měření termočlánekem. Proto experimenty měřené pomocí RTD senzoru, můžeme brát jako orientační pro další měření ovšem už za pomoci termočlánu, který může poskytnout přesnější výsledky, jelikož bylo použito měření v různé výšce od tepelného zdroje a teplota byla lépe snímána v celém objemu měřeného materiálu.

4.1.1 Teplotní závislosti termofyzikálních parametrů měřené RTD senzorem

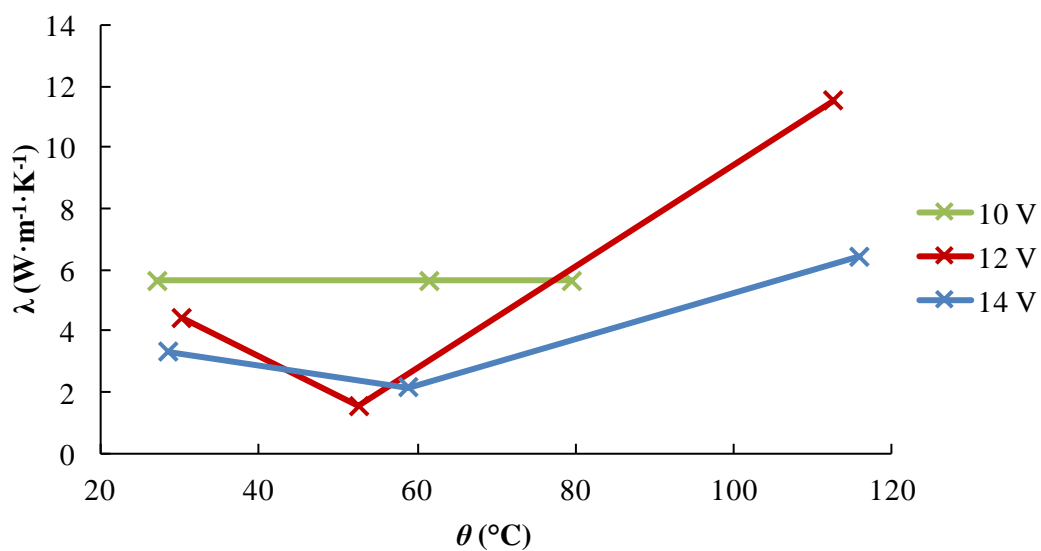
Termofyzikální parametry byly odvozeny z aproximace a následné extrapolace difúzních a relaxačních parametrů. V grafech (*Obr. 27*, *Obr. 28* a *Obr. 29*) se pak nacházejí výsledné závislosti termofyzikálních parametrů, a to tepelná kapacita, tepelná vodivost a teplotní vodivost.

V prvním grafu na (*Obr. 27*) je znázorněna závislost tepelné kapacity na teplotě jednotlivých fází, jež byly vyhodnoceny v samostatných krocích. Při vkládaném napětí 10 V, kdy nedošlo k fázové přeměně, je tepelná kapacita blízká k tabelované hodnotě měřeného materiálu. Získané hodnoty se od tabelované hodnoty lišily přibližně o $0,12 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Při vkládaném napětí 12 V, lze z grafu vyčíst, že v první fázi a druhé fázi, kdy docházelo k nárůstu citelného tepla a neprobíhala ještě fázová přeměna, jsou výsledné hodnoty tepelné kapacity nižší než tabelovaná hodnota. Při fázové přeměně, která ovšem nenastala v celém objemu měřeného materiálu, tepelná kapacita dosáhla vyšších hodnot a to zřejmě z důvodu, že se teplo v materiálu šířilo nerovnoměrně prouděním (v kapalně části – fázová přeměna) a vedením (pevná část – bez fázové přeměny). Při vkládaném napětí 14 V, proběhla fázová přeměna již v celém objemu a tepelná kapacita po fázové přeměně je blíže k tabelované hodnotě. Nižší hodnoty v první části měření při vkládaném napětí 12 V a 14 V, mohly být způsobeny nelineárním šířením tepla z tepelného zdroje.

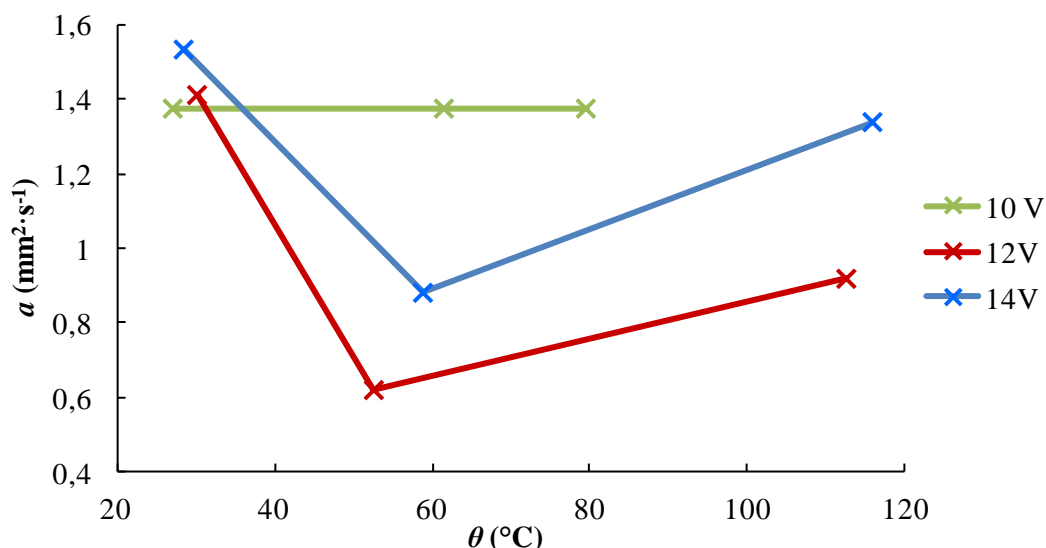
V druhém a třetím grafu (*Obr. 28* a *Obr. 29*) je znázorněna závislost tepelné a teplotní vodivosti na teplotě. Z grafu je na první pohled patrné, že závislosti mají obdobný trend. Nejvyšších hodnot tepelné vodivosti bylo dosaženo při vkládaném napětí 12 V, zatím co nejvyšších hodnot teplotní vodivosti, bylo dosaženo při vkládaném napětí 14 V. Jak už bylo řečeno, při vkládaném napětí 12 V měření bylo ovlivňováno šířením tepla prouděním a vedením, které mohlo mít negativní vliv na průběh měření a tudíž ovlivnit také konečné výsledky termofyzikálních veličin.



Obr. 27: Závislost tepelné kapacity na teplotě (čárkovaně tabelovaná hodnota)



Obr. 28: Závislost tepelné vodivosti na teplotě

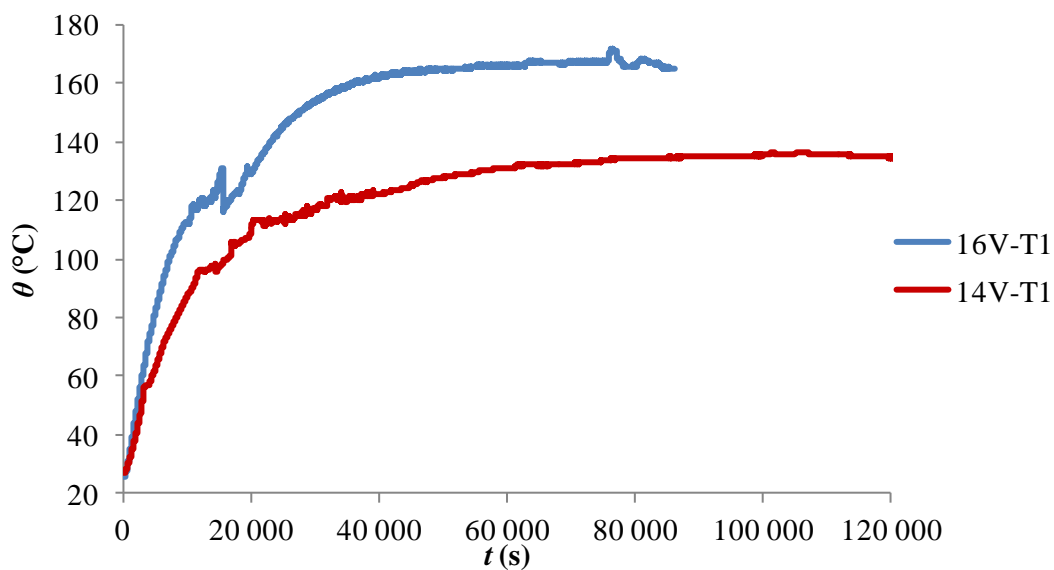


Obr. 29: Závislost teplotní vodivosti na teplotě

4.2 Tepelné vlastnosti PlusICE A118 měřené termočlánkem

Na základě provedení experimentu měřeného pomocí RTD senzoreu, bylo odvozeno nastavení pro další experimenty, kdy RTD senzor byl nahrazen termočlánkem pro přesnější zaznamenání teploty. Jelikož termočlánky byly umístěné ve dvou vzdálenostech od tepelného zdroje, tudíž byla poskytnuta lepší tepelná odezva v průběhu měření. Nejprve bylo měření provedeno při vkládaném napětí 14 V, jelikož při tomto napětí proběhla fázová přeměna v celém objemu, jak již bylo zjištěno při měření pomocí RTD senzorem. Jak je patrné v grafu (Obr. 25) přibližně po 20 h došlo téměř k ustálení maximální teploty, proto byla doba měření zkrácena na poloviční délku měření předešlého experimentu. Měřená doba při vkládaném napětí 14 V byla tedy 48 h. Při dalším experimentu byla doba měření opět zkrácena na polovinu (24 h) a vkládané napětí bylo zvýšeno na 16 V.

V grafu na Obr. 30 je patrný rozdíl teplotních odezev při napětí 14 V a 16 V. Při vkládaném napětí 16 V je na první pohled patrné, že fázová přeměna proběhla v kratším časovém intervalu a byla více dynamická, díky vyššímu vkládanému napětí dosáhl měřený materiál také vyšších teplot. Na Obr. 31 je vidět rozdíl měřeného vzorku po skončení experimentu, na obrázku vlevo je vzorek čistě bílý, na obrázku vpravo je vzorek do hněda („zkaramelizovaný“). Z tohoto důvodu se domnívám, že vkládané napětí 16 V je příliš vysoké, postačující napětí je tedy 14 V, které stačí na fázovou přeměnu.

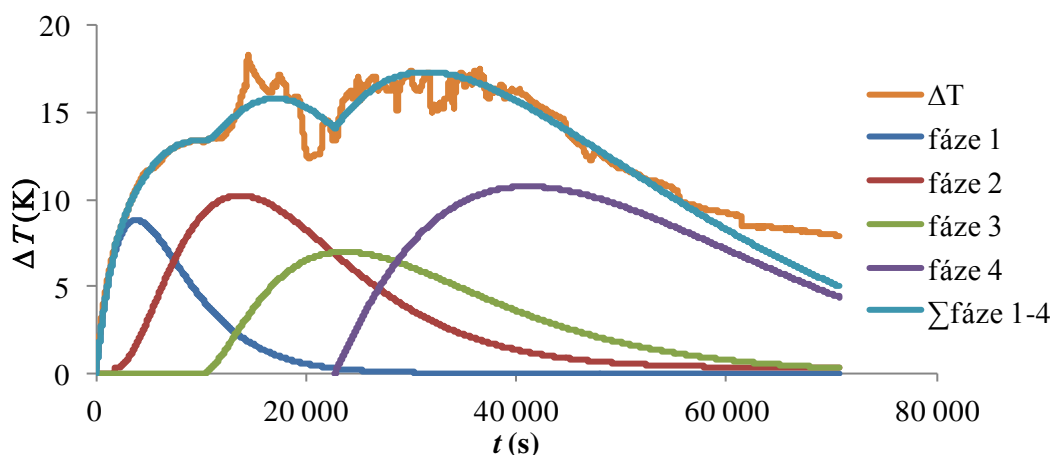


Obr. 30: Teplotní odezva experimentálních dat měřená termočlánkem

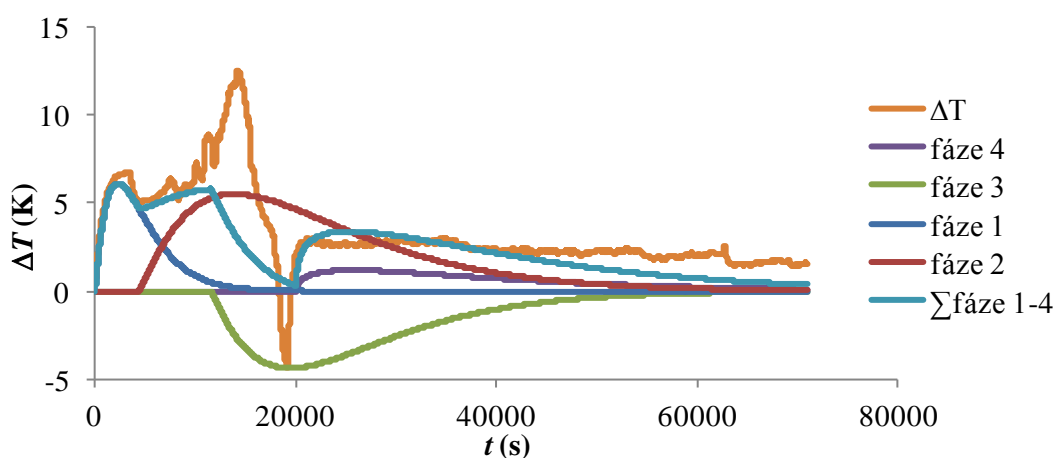


Obr. 31: Vlevo fázová přeměna při vkládaném napětí 14 V, vpravo fázová přeměna při vkládaném napětí 16 V

V grafech na obrázcích Obr. 32 a Obr. 33, jsou znázorněné jednotlivé fáze fitování. Jak již bylo řečeno, při vkládaném napětí 16 V proběhla fázová přeměna během kratšího časového intervalu a záporné hodnoty ΔT (Obr. 33) znázorňují, že fázová přeměna převýšila všechny ostatní vlivy, zřejmě došlo k značnému proudění při fázové přeměně, což mohlo značně ovlivnit i výsledné stanovené termofyzikální parametry. Proto taky bylo obtížnější experimentální data nafitovat na data modelová (znázorněno světle modrou křivkou), zatímco v prvním případě (Obr. 26) je velice dobrá shoda těchto dat.



Obr. 32: Součet fitů jednotlivých fází při napětí 14 V



Obr. 33: Součet fitů jednotlivých fází při napětí 16 V

4.3 Výsledky termofyzikálních veličin

V tabulkách (*Tabulka 3*, *Tabulka 4* a *Tabulka 5*) jsou znázorněny výsledky při měření pomocí RTD senzoru a termočlánku v jednotlivých fázích v průběhu ohřevu. Výsledky první fáze, jež se týkaly prvotního prostupu tepla materiálem, byly blízké hodnotám v druhé fázi ohřevu, kdy docházelo k nárůstu teploty (akumulace citelného tepla). Proto byly výsledky první fáze ohřevu zanedbány.

V druhé fázi ohřevu (*Tabulka 3*), při měření pomocí RTD senzoru hodnoty tepelné kapacity byly blízké hodnotě tabelované. Nejblíže k hodnotám tabelované tepelné kapacity bylo měření při vkládaném napětí 10 V, kdy fázová přeměna neproběhla, a hodnoty byly po celou dobu měření stejné. Při vkládaném napětí 12 V a 14 V, se hodnoty tepelné kapacity od tabelované hodnoty lišily mírně, při napětí 14 V se lišily už o $1,20 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, což mohlo být způsobeno díky rychlejšímu nárůstu teploty a rychlejšímu šíření tepla z důvodu vyššího výkonu tepelného zdroje. Také tepelná a teplotní vodivost byla v druhé fázi poměrně v dobré shodě. Tepelná vodivost se lišila o $2,30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a teplotní vodivost se lišila pouze o $0,05 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. U měření termočlánku došlo k anomálnímu nárůstu hodnot u tepelné kapacity a teplotní vodivosti. Z důvodu jež nebylo možno logicky vysvětlit. Obecně lze říci, že pokud

dochází k rychlému nárůstu teploty, můžeme předpokládat nižší tepelnou kapacitu, což je i patrné v tabulce. Čím rychlejší nárůst teploty, tím je potřeba menší množství tepla, aby teplota vzrostla o jednotku teploty. Tepelná vodivost měřená termočlánekem, je opět vyšší než hodnoty měřené pomocí RTD senzorem. Hodnoty teplotní vodivosti při měření pomocí termočlánu jsou v přibližné shodě s hodnotami naměřenými pomocí RTD senzoru.

Tabulka 3: Termofyzikální parametry v druhé fázi ohřevu (citelné teplo – pevná fáze)

	měrná tepelná kapacita c_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	tepelná vodivost λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	teplotní vodivost a (mm ² ·s ⁻¹)
RTD senzor			
10 V	2,82	5,63	1,38
12 V	2,16	4,42	1,41
14 V	1,50	3,33	1,53
Termočlánek			
14 V	41,61	60,76	1,01
16 V	10,86	24,26	1,54

V tabulce (Tabulka 4) jsou znázorněny výsledky třetí fáze ohřevu, kdy docházelo k fázové přeměně při měření termočlánekem, a při měření RTD senzorem při vkládaném napětí 14 V a částečně také při vkládaném napětí 12 V. Výsledné hodnoty měřené RTD senzorem při vkládaném napětí 12 V a 14 V jsou v přibližné shodě, což mohlo být díky částečné fázové přeměně při vkládaném napětí 12 V a skutečnosti, že RTD senzor zaznamenával hodnoty právě v části objemu, kde probíhala fázová přeměna. Výsledky naměřené termočlánekem se opět liší, jelikož probíhala fázová přeměna a termočlánek byl umístěn ve dvou vzdálenostech od tepelného zdroje, a tudíž zaznamenával lépe hodnoty v celém měřeném objemu. Při vkládaném napětí 16 V měřené pomocí termočlánu, bylo měření zřejmě ovlivněno dynamickým proděním v kapalně složce již přeměněného materiálu.

Tabulka 4: Termofyzikální parametry ve třetí fázi ohřevu (latentní teplo)

	měrná tepelná kapacita c_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	tepelná vodivost λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	teplotní vodivost a (mm ² ·s ⁻¹)
RTD senzor			
10 V	2,82	5,63	1,38
12 V	1,72	1,54	0,62
14 V	1,70	2,16	0,88
Termočlánek			
14 V	8,28	19,15	1,59
16 V	4,29	4,58	1,47

V poslední fázi ohřevu, kdy opět docházelo k akumulaci citelného tepla, ovšem již v kapalně fázi ohřevu (jen u některých experimentů) je možné z tabulky (Tabulka 5) vyčíst, že při napětí 10 V a 14 V jsou ve všech třech případech hodnoty termofyzikálních veličin přibližně shodné.

Při vkládaném napětí 12 V jsou výsledné hodnoty značně ovlivněny tím, že fázová přeměna neproběhla v celém objemu a přestup tepla se mohl stále uskutečňovat vedením v části objemu, který byl stále v pevné fázi. Při měření termočlánkem, kdy v obou případech fázová přeměna proběhla v celém objemu měřeného materiálu, byly výsledné hodnoty ve všech třech případech vyšší při vkládaném napětí 16 V, což bylo zřejmě v důsledku vyšších dosažených teplot v průběhu měření.

Tabulka 5: Termofyzikální parametry ve čtvrté fázi ohřevu (citelné teplo – kapalná fáze)

	měrná tepelná kapacita c_p (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	tepelná vodivost λ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	teplotní vodivost a (mm ² ·s ⁻¹)
RTD senzor			
10 V	2,82	5,63	1,38
12 V	8,67	11,54	0,92
14 V	3,31	6,43	1,34
Termočlánek			
14 V	1,94	2,16	0,76
16 V	8,33	6,00	0,99

5 ZÁVĚR

V práci byly studovány a charakterizovány termofyzikální veličiny PCM materiálů a to tepelná kapacita, tepelná vodivost a teplotní vodivost. Nejprve byly popsány jednotlivé experimentální metody. K měření byla použita pak transientní skoková metoda

Nejdříve byl materiál měřený skokovou metodou pomocí RTD senzoru. Díky tomuto experimentálnímu měření bylo zjištěno vhodné nastavení vkládaného napětí tak, aby proběhla fázová přeměna v celém objemu. Poté byly jako teplotní čidla použity termočlánky, které byly umístěny ve dvou vzdálenostech od teplotního zdroje, což mělo vést k získání lepších výsledků, jelikož, měření probíhalo v celém objemu. Nejvíce objektivní výsledky byly získány zřejmě při vkládaném napětí 14 V měřené pomocí termočlánku. Z grafu závislosti teplotní odezvy je patrná pozvolná fázová přeměna, tudíž nedocházelo tolik k ovlivňování přenosu tepla dynamickým prouděním, jak tomu bylo zřejmě při vkládaném napětí 16 V. Při vkládaném napětí 16 V, došlo ke strmému nárůstu teploty, což potom vedlo i k velmi rychlé a dynamické fázové přeměně.

U výsledných termofyzikálních veličin, jež byly extrapolované na ideální podmínky, bylo zjištěno, že teplotní vodivost je ve všech fázích ohřevu u všech experimentálních měření přibližně shodná, lišící se o $0,97 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. U tepelné kapacity a tepelné vodivosti byl rozdíl mezi jednotlivými fázemi ohřevu a experimentálními měřeními daleko větší. U tepelné kapacity mohl být rozdíl hodnot dán také rychlým nebo pomalým nárůstem teploty. Tepelná vodivost je také ovlivněna velikostí výkonu tepelného zdroje.

Získané výsledky mohou být využity pro další zpracování měřených materiálů. Je zapotřebí stanovit optimální podmínky pro další zpracování, kdy materiál bude mít nejlepší vlastnosti pro akumulaci energie.

6 LITERATURA

- [1] STEHLÍK, Petr. *Termofyzikální vlastnosti. Tepelné pochody: Teoretické základy oboru*. 1. vyd. Brno: VUT, 1992, 69 s. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0428-0.
- [2] NOŽIČKA, Jiří. *Sdílení tepla*. Vyd. 1. Praha: České vysoké učení technické, 1997, 238 s. ISBN 8001015998.
- [3] ZMESKAL, Oldrich, Miroslav BUCHNICEK a Martin VALA. Thermal properties of bodies in fractal and cantorians physics. *Chaos, Solitons*. 2005, **25**(5), 941-954. DOI: 10.1016/j.chaos.2005.01.055. ISSN 09600779. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960077905001165>
- [4] HASAL, Pavel, Igor SCHREIBER a Dalimil ŠNITA. *Chemické inženýrství I*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007, 350 s. ISBN 978-80-7080-629-6.
- [5] TULKA, Jiří. *Termika*. Vyd. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2002, 45 s. ISBN 80-719-4429-7.
- [6] VODÁREK, Vlastimil. *Fázové přeměny*. 1.vyd. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3376-7.
- [7] KOZACZKA, Jarosław a AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE. WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ I ROB. *Thermodynamic analysis of energy conversion processes*. Kraków: Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki AGH, 2002. ISBN 83-913-4000-7.
- [8] HALLIDAY, David, Jearl WALKER a Robert RESNICK. *Fyzika: vysokoškolská učebnice obecné fyziky*. Vyd. 1. Praha: Prometheus, 2000, 5 sv. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 80-719-6213-9.
- [9] VOHLÍDAL, Jiří a Karel ŠTULÍK. *Chemické a analytické tabulky*. Vyd. 1. Praha: Grada, 1999, 647 s. ISBN 80-716-9855-5.
- [10] BECHNÍK, Bronislav. Akumulace tepelné energie: fyzikální principy. In: *TZB: info* [online]. 2003 [cit. 2016-02-15]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/1482-akumulace-tepelne-energie-fyzikalni-principy>
- [11] LANE, G. Solar Heat Storage: Latent Heat Materials, Volume I : Background and Scientific Principles. CRP Press, Inc. Boca Raton, Florida 1983
- [12] HEJHÁLEK, J. *PCM technologie a sádrové desky s vysokou tepelnou akumulací*. Stavebnictví a interiér, 2005, č. 2, s. 46-4
- [13] KUCHARÉK, J. C. *Phase-change materials: phase to store* [online]. [cit. 2016-02-28]. Dostupné z: <http://www.building.co.uk/story.asp?storycode=3085044>

- [14] GREENWOOD, N a EARNSHAW ALAN. *Chemistry of the Elements*. 1. vyd. Oxford: Pergamon Press, 1993. ISBN 80-85427-38-9
- [15] OSTRÝ, Milan. Materiály s fázovou změnou. In: *Phase Change Materials* [online]. Brno, 2012 [cit. 2016-03-02]. Dostupné z: <http://pcm.solutions/pcm-2/pcm/>
- [16] SHARMA, A; TYAGI, V.V.; CHEN, C.R.; BUDDHI, D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications . In *SHARMA, Atul. Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, February 2009
- [17] MEHLING, H.; CABEZA, L. F. *Heat and Cold Storage with PCM*, Springer, Berlín, 2008.
- [18] BLAŽEK, Antonín. *Termická analýza*. Vyd. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1972, 295s.
- [19] HATAKEYAMA, T a Zhenhai LIU. *Handbook of thermal analysis*. Chichester: Wiley, 1998. ISBN 0471983632.
- [20] BROWN, Michael E. *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 1998. ISBN 044482085x.
- [21] HAINES, P. *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002. RSC paperbacks. ISBN 0-85404-610-0.
- [22] ROSICKÝ, Jiří. *Termická analýza*. Praha, Univerzita Karlova, 1989
- [23] ZÝKA, J. *Analytická příručka*. 3. vyd. Praha: SNTL, 1980, 831 s.
- [24] ŠTARHA, P a Z. TRÁVNÍČEK. *Termická analýza*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011.
- [25] KUBIČÁR, Ľ.: *Rýchla metóda merania základných termofyzikálnych parametrov*. Bratislava: VEDA – Vydavateľstvo SAV, 1988. 172 s. ISBN 07102188.
- [26] NÝVLT, Z.: *Měření tepelných vlastností subminiaturními termistory*. [online]. Praha: ČVUT, 2003 [cit. 2016-03-02]. Dostupný z [www: <http://www.odbornecasopisy.cz/download/au010308.pdf>](http://www.odbornecasopisy.cz/download/au010308.pdf).
- [27] Department of Thermophysics, Institute of Physics, SAS. *Transient Methods*. [online]. c2003, [cit. 2016-03-02]. Dostupné z [www: <http://thermophys.savba.sk/Web/methods.htm>](http://thermophys.savba.sk/Web/methods.htm).
- [28] ZMEŠKAL, O.; ŠTEFKOVÁ, P.; HŘEBENOVÁ, L.; BAŘINKA, R. Pulse Transient Method as a Tool for the Study of Thermal Properties of Solar Cell Laminating Films. *INTERNATIONAL JOURNAL OF THERMOPHYSICS*, 2009, roč. 30, č. 6, s.1891-1901. ISSN: 0195- 928X.

- [29] KUBIČÁR, L.: *Pulse Method of Measuring Basic Thermophysical Parameters*. 1. vyd. Bratislava: VEDA, vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, 1989. 344 s. ISBN 80-224-0085-8
- [30] KUBIČÁR, Ľudovít, Viliam VRETENÁR, Vladimír ŠTOFANIK a Vlastimil BOHÁČ. Hot-Ball Method for Measuring Thermal Conductivity. In: *International Journal of Thermophysics*. 2010, **31**(10), s. 1904-1918. DOI: 10.1007/s10765-008-0544-4. ISSN 0195-928x. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10765-008-0544-4>
- [31] ZMEŠKAL, O.; REKTOŘÍK TRHLÍKOVÁ, L.; DOHNALOVÁ, L. Temperature dependence of thermal parameters of building materials. In *Thermophysics 2013 - conference proceeding*. FCH VUT v Brně: SAS Bratislava, VUT v Brně, 2013. s. 194-207. ISBN: 978-80-214-4801- 8.
- [32] SHINDOU, Tatsuji, Yoshiyuki SASAKI, Hiromichi MIKI, Toru EGUCHI, Kiyokazu HAGIWARA a Tomio ICHIKAWA. Determination of Erythritol in Fermented Foods by High Performance Liquid Chromatography. *Food Hygiene and Safety Science (Shokuhin Eiseigaku Zasshi)*. 1988, **29**(6), 419-422_1. DOI: 10.3358/shokueishi.29.419. ISSN 0015-6426. Dostupné také z: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.Journalarchive/shokueishi1960/29.419?from=CrossRef>
- [33] SMUTNÝ, L.: Teplotní senzory – současný stav a další vývoj. [online]. 2007 [cit. 2016-03-14]. Dostupný z [www: <http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=34041>](http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=34041)
- [34] TRHLÍKOVÁ, Lucie, Oldřich ZMESKAL, Radek PRIKRYL a Pavel FLORIAN. Thermal Properties of Mannitol Derivative. *Advanced Materials Research*. 2015, 1126, 181-186. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1126.181. ISSN 1662-8985. Dostupné také z: <http://www.scientific.net/AMR.1126.18>

7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

C	$(\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	tepelná kapacita
c	$(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	měrná tepelná kapacita
c_p	$(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	měrná tepelná kapacita při konstantním tlaku
c_v	$(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	měrná tepelná kapacita při konstantním objemu
a	$(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	teplotní vodivost (difuzivita)
λ	$(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	tepelná vodivost
T	(K)	termodynamická teplota
θ	$(^\circ\text{C})$	Celsiova teplota
Q	(J)	teplo
U	(J)	vnitřní energie
p	(Pa)	tlak
V	(m^3)	objem
\dot{Q}	$(\text{J}\cdot\text{s}^{-1})$	tepelný tok
S	$(\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	entropie
H	(J)	entalpie
I	(A)	proud
U	(V)	napětí
α_s	$(\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1})$	součinitel přestupu tepla
T_w	(K)	teplota povrchu
T_b	(K)	teplota v jádře tekutiny
$q(r)$	$(\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})$	měrný výtěžek tepelného zdroje
q	$(\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})$	hustota tepelného toku
S_p	(m^2)	plocha
L	(J)	latentní teplo
l	$(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1})$	měrné latentní teplo
m	(kg)	hmotnost
G	(J)	Gibbsova volná entalpie
ρ	$(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	hustota
R	(Ω)	elektrický odpor
P	(W)	příkon
α		parametr charakterizující vlastnosti tepelného zdroje
A	$(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2})$	koeficient absorpce
t	(s)	čas
t_R	(s)	relaxační čas
t_D	(s)	difúzní čas
D	$(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	difúzní koeficient

Matematické a fyzikální konstanty

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$\chi (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

Boltzmannova konstanta

rychlost světla ve vakuu

modifikovaná Planckova konstanta

Poissonova konstanta, poměr mezi měrnou tepelnou kapacitou při stálém tlaku a měrnou tepelnou kapacitou při stálém objemu